



**Ana Lúcia da Silva
Amorim**

**Biodiesel a partir de óleo alimentar usado: estudo
de catalisadores**



**Ana Lúcia da Silva
Amorim**

**Biodiesel a partir de óleo alimentar usado: estudo
de catalisadores**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Auxiliar Convidada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Professora Doutora Ana Isabel Miranda

Prof.^a Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogal

Professora Doutora Nídia Sá Caetano

Prof.^a Adjunta do Instituto Superior de Engenharia do Porto

vogal

Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes

Prof.^a Auxiliar Convidada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À minha orientadora, Professora Doutora Isabel Nunes, pela ajuda, motivação e empenho mesmo nos momentos de maior dificuldade. Obrigada pela constante motivação, sem a qual a realização deste trabalho não teria sido possível.

À Mestre Maria Jorge Pratas pela constante disponibilidade para esclarecimento de dúvidas e ajuda nas análises de cromatografia gasosa.

Ao Professor Doutor Arlindo Matos e à Professora Doutora Ana Paula Gomes, pelo interesse demonstrado no trabalho realizado, sugestões propostas e disponibilização de alguns equipamentos.

À minha família, namorado e amigos, pelo apoio, incentivo e companheirismo. Obrigada por me fazerem acreditar que há sempre uma solução.

A todos, o meu agradecimento.

palavras-chave

Óleo alimentar usado (OAU), biodiesel, catalisador, homogéneo, heterogéneo, enzimático

resumo

O crescente consumo de energia, bem como a possibilidade de esgotamento dos recursos não renováveis, tem fomentado a busca de fontes de energia alternativas. A aplicação de óleos alimentares usados – OAU – na produção de biodiesel tem sido alvo de diversos trabalhos de investigação. Com esta aplicação valoriza-se um resíduo de difícil gestão e simultaneamente produz-se um combustível a partir de um recurso renovável. O biodiesel é normalmente obtido pela reacção de transesterificação entre um óleo e um álcool, na presença de um catalisador. A natureza do catalisador é muito importante uma vez que afecta o rendimento do processo, a qualidade do produto e os subprodutos gerados.

Este trabalho teve como principal objectivo estudar o desempenho de diferentes catalisadores na reacção de transesterificação a partir de OAU e metanol. Foram estudadas, em diferentes condições operacionais, três famílias de catalisadores: homogéneos (NaOH e KOH), heterogéneos (Amberlyst[®] 15 e Dowex[®] Monosphere 550A – OH) e enzimáticos (Lipozyme[®] TL IM, Lipozyme[®] RM IM e Novozyme[®] 435).

Na catálise homogénea alcalina, o KOH foi o catalisador que apresentou maior rendimento do processo, nas seguintes condições: razão mássica de KOH:OAU=0,8%, razão molar metanol:OAU=7:1 e $T=60^{\circ}\text{C}$. O maior rendimento em ésteres conseguido foi de 68%, correspondente a 0,8% NaOH, razão molar metanol:OAU de 7:1 e a 60°C .

No que diz respeito aos catalisadores heterogéneos, o maior rendimento em ésteres atingido foi de 43%, conseguido com a resina Amberlyst[®] 15, nas condições: razão molar metanol:OAU de 30:1, razão mássica de 6% e uma temperatura de 70°C .

Finalmente na catálise enzimática e no método de adição de metanol por estágios, o maior rendimento em ésteres atingido foi de 69% pela enzima Novozyme[®] 435, a 40°C , razão molar metanol:OAU=4:1 e 10% de catalisador. No método de adição de solvente, concluiu-se que o tert-butanol é o mais indicado, tendo-se obtido um rendimento em ésteres de 83%, o maior de todos os ensaios realizados neste trabalho.

Nas catálises heterogénea e enzimática não foi possível separar a glicerina do biodiesel produzido.

A caracterização do biodiesel produzido na catálise homogénea, segundo alguns parâmetros da EN ISO 14214:2003 revelou incumprimento de quase todos os limites impostos.

Os objectivos do presente trabalho foram parcialmente atingidos. Não tendo sido possível indicar inequivocamente o melhor catalisador de entre os diversos estudados. Porém, permitiu a comparação da performance de vários catalisadores de natureza diferente, partindo de uma mesma amostra de OAU. Estudos, sobre a avaliação do desempenho de catalisadores tão distintos na reacção de transesterificação de um OAU, são escassos na literatura consultada. Neste contexto, com o presente trabalho pretendeu dar-se uma contribuição no domínio da investigação dos biocombustíveis, mas também na optimização de um processo de valorização de um resíduo, que é o óleo alimentar usado.

keywords

Waste cooking oil (WCO), biodiesel, catalyst, homogeneous, heterogeneous, enzymatic

abstract

The increasing energy consumption and the non-renewable resources depletion has encouraged the search for alternative energy sources. Using of waste cooking oils - WCO - for biodiesel production has been the subject of several research works. This application allows recovering a waste, with a difficult management, and simultaneously the production of a fuel from a renewable resource. Biodiesel is usually obtained by transesterification of oil with an alcohol in the presence of a catalyst. The nature of catalyst is very important, since it affects the reaction yield, the quality of the product and by-products generated.

The study of performance of different catalysts in WCO transesterification reaction by methanol was the main objective of this work. It was studied three families of catalysts: homogeneous (NaOH and KOH), heterogeneous (Amberlyst[®] 15 e Dowex[®] Monosphere 550A – OH) and enzymatic (Lipozyme[®] TL IM, Lipozyme[®] RM IM and Novozyme[®] 435).

In homogeneous alkaline catalysis the highest process yield was attained by the KOH catalyst, in the following conditions: molar ratio methanol:WCO of 7:1, 0,8% w/w of catalyst and $T = 60^{\circ}\text{C}$. The maximum yield in esters was 68%, corresponding to 0,8% NaOH, $T = 60^{\circ}\text{C}$ and molar ration methanol:WCO of 7:1.

For the heterogeneous catalysis the highest ester yield achieved was 43%, corresponding to Amberlyst[®] 15: ratio methanol: WCO of 30:1, 6% w/w of catalyst and temperature of 70°C .

Finally, in the enzymatic catalysis and for the addition of methanol by stages method, the highest yield in esters of 69% was achieved by Novozyme[®] 435 enzyme at 40°C , molar ratio methanol:WCO = 4:1 and 10% w/w of catalyst. In the method that use solvent, it was concluded that tert-butanol is more appropriated, yielding 83% of esters, the highest of all test performed in this work.

In the heterogeneous and enzymatic catalysis the separation of glycerol and biodiesel was unsuccessfully performed.

The characterization of biodiesel produced by homogeneous catalysis according to some parameters of EN ISO 14214:2003 do not fulfil the restrictions imposed.

The objectives of this work were partially achieved. This study did not allow indicating unequivocally the best catalyst. However, it was possible the performance comparison of different catalysts natures in the transesterification of a same WCO sample. Studies like this are scarce in the literature.

In this context, the present work is intended to give a contribution in research of biofuels but also in the optimization of a process of waste recovery, the waste cooking oil.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	ix
Nomenclatura	xiii
1 Introdução	1
1.1 Motivação e relevância do tema	1
1.2 Objectivos e estrutura da dissertação	4
2 Estado da arte na produção de biodiesel	5
2.1 Introdução	5
2.2 Reacção de transesterificação	6
2.3 Variáveis no processo de produção	8
2.3.1 Óleo	8
2.3.2 Álcool	11
2.3.3 Catalisador	15
2.3.3.1 Catálise homogénea	16
2.3.3.2 Catálise heterogénea	20
2.3.3.3 Catálise enzimática	24
2.3.4 Temperatura	30
2.3.5 Agitação	31
2.4 Conclusão	32
3 Planificação experimental	35
3.1 Introdução	35
3.2 Ensaio a realizar	36
3.3 Material e métodos	39
3.3.1 Caracterização do OAU e biodiesel	40
3.3.1.1 Viscosidade	40
3.3.1.2 Densidade	42
3.3.1.3 Teor de humidade	44
3.3.1.4 Valor ácido	45
3.3.1.5 Massa molar	46
3.3.1.6 Teor em ésteres	48

3.3.1.7	Valor de iodo	48
3.3.1.8	Teor em sódio	49
3.3.1.9	Teor em potássio.....	50
3.3.2	Pré-tratamento do OAU.....	50
3.3.3	Reacção de transesterificação	50
3.3.3.1	Catálise homogénea.....	51
3.3.3.2	Catálise heterogénea	53
3.3.3.3	Catálise enzimática	55
3.3.4	Acompanhamento da extensão da reacção	57
3.3.4.1	Método qualitativo baseado na percentagem de glicerina	57
3.3.4.2	Análise por cromatografia gasosa	58
3.4	Conclusão.....	61
4	Resultados e discussão	63
4.1	Introdução.....	63
4.2	Caracterização do OAU	63
4.2.1	Viscosidade.....	64
4.2.2	Densidade.....	64
4.2.3	Teor de humidade	65
4.2.4	Valor ácido	66
4.2.5	Massa molar.....	67
4.3	Reacção de transesterificação	69
4.3.1	Catálise homogénea alcalina	69
4.3.1.1	Massa de catalisador.....	70
4.3.1.2	Temperatura.....	76
4.3.1.3	Razão molar metanol:OAU.....	81
4.3.1.4	Resumo de resultados experimentais complementares.....	84
4.3.1.5	Avaliação da fiabilidade do Método AR e Final.....	86
4.3.2	Catálise heterogénea	88
4.3.3	Catálise enzimática	92
4.3.3.1	Método de adição de metanol por estágios	93
4.3.3.2	Método de adição de solvente	95
4.4	Caracterização do biodiesel.....	98
4.4.1	Teor em ésteres	98
4.4.2	Viscosidade.....	100
4.4.3	Densidade.....	102

4.4.4	Valor ácido.....	104
4.4.5	Valor de iodo	107
4.4.6	Teor em sódio.....	108
4.4.7	Teor em potássio	110
4.5	Conclusão	112
5	Enquadramento legal.....	119
5.1	Introdução	119
5.2	Legislação comunitária e nacional.....	120
5.3	Conclusão	123
6	Considerações finais	125
6.1	Introdução	125
6.2	Conclusões gerais.....	125
6.3	Sugestões para trabalho futuro	129
	Referências	131
	Anexo A – Dados de segurança de reagentes e catalisadores	137
	Anexo B – Destino dos resíduos produzidos neste trabalho	143
	Anexo C – Reprodutibilidade do Método AR	145
	Anexo D – Grelhas de resultados	147

Índice de Figuras

Figura 2.1	Reacção de transesterificação usada na produção do biodiesel.....	7
Figura 2.2	Reacções envolvidas na transesterificação de triglicerídeos.....	7
Figura 2.3	Reacção de esterificação dos ácidos gordos livres com um álcool, na presença de H_2SO_4 como catalisador (Rajendra <i>et al.</i> , 2009).	10
Figura 2.4	Efeito da razão molar álcool:óleo na reacção de transesterificação de (1,0% NaOH, $T = 70^\circ C$): (a) óleo de canola virgem; (b) OAU. (Leung e Guo, 2006).....	12
Figura 2.5	Influência do tipo de álcool na conversão dos triglicerídeos (Marchetti <i>et al.</i> , 2007b).....	13
Figura 2.6	Reacção de transesterificação de um sebo com metanol, usando H_2SO_4 (1% m/m) ou NaOH (1% m/m) como catalisador (Alcantara <i>et al.</i> , 2000)..	16
Figura 2.7	Mecanismo aceite para a transesterificação alcalina de triglicerídeos (Schuchardt <i>et al.</i> , 1998).....	17
Figura 2.8	Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido (Schuchardt <i>et al.</i> , 1998).....	17
Figura 2.9	Reacção de saponificação.....	18
Figura 2.10	Teor em ésteres obtidos a partir de diferentes concentrações de catalisadores na transesterificação de OAU (Leung e Guo, 2006).....	19
Figura 2.11	Montagem experimental usada em ensaios com a reacção de transesterificação em leito fixo catalítico (Ni e Meunier, 2007).....	20
Figura 2.12	Estrutura do polímero das resinas (Okuhara, 2002).....	21
Figura 2.13	Diagrama esquemático da actividade de uma resina básica em diferentes situações (Kim <i>et al.</i> , 2008).	23
Figura 2.14	Mecanismo de produção de ésteres metílicos por acção enzimática (Al-Zuhair <i>et al.</i> , 2007).	25
Figura 2.15	Efeito do teor em água na actividade da lipase <i>P. fluorescens</i> imobilizada, a $50^\circ C$ (Iso <i>et al.</i> , 2001).	26
Figura 2.16	Efeito da quantidade de tert-butanol na reacção de transesterificação (Li <i>et al.</i> , 2006).....	29
Figura 2.17	Efeito da razão mássica de Lipozyme [®] TL IM:óleo na reacção de transesterificação (Li <i>et al.</i> , 2006).	30

Figura 2.18	Efeito da temperatura no rendimento e no tempo de reacção da transesterificação de OAU (Leung e Guo, 2006).....	31
Figura 2.19	Efeito da intensidade de agitação na reacção de transesterificação de óleo de soja com metanol (Alcantara <i>et al.</i> , 2000).....	32
Figura 3.1	Amostras dos catalisadores estudados: (a) enzimáticos, (b) resinas.....	36
Figura 3.2	Fotografia do esquema de montagem usado na determinação da viscosidade.	42
Figura 3.3	Esquema do procedimento experimental na catálise homogénea.	53
Figura 3.4	Esquema do procedimento experimental na catálise heterogénea.....	55
Figura 3.5	Esquema do procedimento experimental na catálise enzimática num sistema de adição de metanol por estágios (“solvent-free system”).	56
Figura 3.6	Esquema do procedimento experimental na catálise enzimática num sistema de adição de solvente.	57
Figura 3.7	Mostra do método desenvolvido para acompanhar a extensão da reacção na catálise homogénea.	58
Figura 3.8	Procedimento adoptado na sililação e preparação das amostras para análise por CG.	60
Figura 4.1	Fotografias das principais etapas envolvidas na produção de biodiesel por catálise homogénea alcalina. a) Reacção; b) Separação de fases; c) Lavagem do biodiesel; d) Armazenamento da amostra desidratada.....	69
Figura 4.2	Influência da razão mássica (%) de NaOH na velocidade da reacção de transesterificação (Ensaio 1, 2 e 3), razão molar metanol:OAU = 7:1, $T=60^{\circ}\text{C}$	71
Figura 4.3	Influência da razão mássica (%) de KOH na velocidade da reacção de transesterificação (Ensaio 6, 7 e 8), razão molar metanol:OAU = 7:1, $T=60^{\circ}\text{C}$	72
Figura 4.4	Rendimento do processo e em ésteres aquando a avaliação do efeito da massa de catalisador homogéneo alcalino ($T=60^{\circ}\text{C}$, razão molar metanol:OAU = 7:1): (a) NaOH; (b) KOH.....	74
Figura 4.5	Efeito da temperatura na velocidade da reacção catalisada por NaOH a 0,8% e razão molar metanol:OAU = 7:1(Ensaio 3 e 4).	77
Figura 4.6	Efeito da temperatura na velocidade da reacção catalisada por KOH a 1,0% e razão molar metanol:OAU = 7:1 (Ensaio 7 e 10).	77

Figura 4.7	Fotografias da etapa de separação de fases (biodiesel/glicerina) nos ensaios conduzidos a diferentes temperaturas: a) Ensaio 6 (1,5% KOH, $T = 60^{\circ}\text{C}$); b) Ensaio 10 (1,0% KOH, $T = 70^{\circ}\text{C}$).....	78
Figura 4.8	Fotografia da separação de fases (biodiesel/água de lavagem) após a 1ª lavagem (ensaio 10a e 10b).	79
Figura 4.9	Influência da temperatura no rendimento do processo na catálise homogénea alcalina (razão molar metanol:OAU = 7:1): (a) 0,8% NaOH; (b) 1,0% KOH.	80
Figura 4.10	Efeito da razão molar metanol:OAU na reacção catalisada por 1,0 % NaOH, $T = 60^{\circ}\text{C}$ (Ensaio 3 e 5).	81
Figura 4.11	Efeito da razão molar metanol:OAU na evolução da reacção catalisada por 0,8% KOH, $T = 60^{\circ}\text{C}$ (Ensaio 8 e 9).	82
Figura 4.12	Influência da razão molar metanol:OAU no rendimento do processo, $T = 60^{\circ}\text{C}$: (a) 1,0% NaOH; (b) 0,8% KOH.....	83
Figura 4.13	Fotografia de algumas etapas envolvidas na catálise heterogénea: (a) Reacção de transesterificação com resina Dowex® Monosphere 550A – OH: (1) início, (2) final; (b) Reacção de transesterificação com resina Amberlyst® 15: (1) início, (2) final; (c) banho de óleo usado na sililação das amostras. $T = 70^{\circ}\text{C}$, metanol:OAU=30:1.....	89
Figura 4.14	Evolução do rendimento em ésteres nos testes de catálise heterogénea, $T = 70^{\circ}\text{C}$, razão molar metanol:OAU=30:1.	90
Figura 4.15	Fotografia do esquema experimental usado na reacção de transesterificação catalisada por enzimas.....	92
Figura 4.16	Influência do tipo de catalisador enzimático na velocidade da reacção de transesterificação catalisada pela Lipozyme® TL IM (Ensaio 14), Lipozyme® RM IM (Ensaio 15) e Novozyme® 435 (Ensaio 16), $T = 40^{\circ}\text{C}$, razão molar metanol:OAU=4:1 em quatro estágios, razão mássica de catalisador=10%.	93
Figura 4.17	Avaliação do efeito da presença/ausência de um solvente na reacção de transesterificação, nos ensaios catalisados pela Novozyme® 435: sem solvente (Ensaio 16) e com os solventes tert-butanol (Ensaio 17) e n-hexano (Ensaio 18). $T = 40^{\circ}\text{C}$, razão molar metanol:OAU de 4:1 e razão mássica de catalisador de 10%.	96
Figura 4.18	Viscosidade das amostras de biodiesel obtidas por catálise homogénea.	100

Figura 4.19	Relação entre a concentração de ésteres e a viscosidade de uma mistura de ésteres metílicos.	101
Figura 4.20	Densidade das amostras de biodiesel obtido por catálise homogénea....	103
Figura 4.21	Densidade das amostras de biodiesel obtidas por catálise heterogénea e enzimática.	103
Figura 4.22	Relação entre a concentração de ésteres e a densidade de uma mistura de ésteres metílicos	104
Figura 4.23	Valor ácido do biodiesel obtido por catálise homogénea alcalina.	105
Figura 4.24	Valor ácido do biodiesel obtido por catálise heterogénea e enzimática. ...	105
Figura 4.25	Curva de calibração do sódio obtida por espectrofotometria de chama a 589 nm.	108
Figura 4.26	Curva de calibração do potássio obtida por espectrofotometria de chama a 766,5 nm.	110
Figura 4.27	Comparação do desempenho dos catalisadores NaOH e KOH na produção de biodiesel.	113
Figura 4.28	Avaliação da extensão da reacção utilizando NaOH e KOH sob diferentes condições.....	114
Figura 4.29	Evolução da performance dos catalisadores NaOH e KOH sob as mesmas condições de temperatura (60°C) e razão mássica (0,8%), mas razões molares metanol:OAU diferentes.	115
Figura 4.30	Rendimento em ésteres para os vários ensaios.	117
Figura 5.1	Aumento das emissões de GEE entre 2005-2010, na UE25, nos diversos sectores de actividade (Frasquilho <i>et al.</i> , 2008).	121
Figura C.I	Curvas obtidas pelo método de acompanhamento da reacção, para o ensaio 1.....	145

Índice de Tabelas

Tabela 2.1	Propriedades químicas e físicas de duas amostras de óleo, usado e virgem (Leung e Guo, 2006).	9
Tabela 2.2	Resumo das principais vantagens e desvantagens associadas à utilização de metanol e etanol na reacção de transesterificação.....	14
Tabela 2.3	Comparação das condições processuais do metanol e do etanol quando utilizados na reacção de transesterificação para produção de biodiesel (Ribeiro, 2006).	15
Tabela 2.4	Solventes mais utilizados na reacção de transesterificação e respectivo $\log K_p$ (Antczak <i>et al.</i> , 2009 e Nie <i>et al.</i> , 2006).	28
Tabela 2.5	Comparação de diferentes tecnologias de produção de biodiesel. (Adaptado de Marchetti <i>et al.</i> , 2007b).	33
Tabela 3.1	Catalisadores homogéneos, heterogéneos e enzimáticos estudados.	36
Tabela 3.2	Planificação dos ensaios a realizar.	38
Tabela 3.3	Objectivos que se pretendem atingir com a realização dos ensaios.	39
Tabela 3.4	Factores f_i de alguns éteres metílicos (EN ISO 14214:2003, Anexo B). .	49
Tabela 4.1	Resultados da determinação da viscosidade do OAU ($T = 40^\circ\text{C}$).	64
Tabela 4.2	Resultados da determinação da densidade do OAU.	64
Tabela 4.3	Resultados da determinação da densidade do OAU pelo densímetro.	65
Tabela 4.4	Teor de humidade do OAU.	66
Tabela 4.5	Valor ácido do OAU.	66
Tabela 4.6	Dados necessários à determinação da massa molar do OAU.	67
Tabela 4.7	Composição em ácidos gordos (% m/m) do óleo de amendoim refinado. .	68
Tabela 4.8	Massa de biodiesel purificado e respectivo teor em ésteres obtidos nos ensaios de avaliação da influência da massa de catalisador NaOH e KOH na reacção de transesterificação do OAU.	74
Tabela 4.9	Resultados obtidos por Leung e Guo (2006) na reacção de transesterificação catalisada por NaOH e KOH.	75
Tabela 4.10	Massa de biodiesel purificado obtido nos ensaios de catálise homogénea a diferentes temperaturas.	79
Tabela 4.11	Massa de biodiesel purificado obtido nos ensaios de avaliação do efeito da razão molar metanol:OAU.	83

Tabela 4.12	Resultados obtidos na etapa de purificação do biodiesel produzido por catálise homogénea alcalina.	84
Tabela 4.13	Resultados obtidos por CG a amostras de biodiesel obtidas por catálise homogénea e comparação com os resultados obtidos pelo Método AR....	87
Tabela 4.14	Resultados obtidos na catálise heterogénea.	91
Tabela 4.15	Resultados obtidos para a catálise enzimática com adição de metanol por estágios.....	94
Tabela 4.16	Resultados obtidos nos ensaios catalisados pela Novozyme [®] 435 no método de adição por estágios e no uso de solvente.	97
Tabela 4.17	Teor de ésteres das amostras finais analisadas por cromatografia gasosa.	99
Tabela 4.18	Volume de titulante gasto, por mililitro de amostra, para as amostras obtidas por catálise heterogénea e enzimática.....	106
Tabela 4.19	Valor de iodo das amostras de biodiesel analisadas por cromatografia gasosa.	107
Tabela 4.20	Dados relativos à determinação dos teores de sódio nas amostras de biodiesel obtidas na catálise por NaOH.....	109
Tabela 4.21	Emissão atómica do potássio nas amostras de biodiesel e respectiva concentração em mg K/kg biodiesel.....	111
Tabela A.I	Dados de segurança do ácido nítrico (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).....	137
Tabela A.II	Dados de segurança do álcool isopropílico (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).....	137
Tabela A.III.	Dados de segurança do clorotrimetilsilano (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).....	138
Tabela A.IV	Dados de segurança do metanol (Lab-Scan, folha de dados de segurança do produto).....	138
Tabela A.V	Dados de segurança do n-heptano (Lab-Scan, folha de dados de segurança do produto).....	139
Tabela A.VI	Dados de segurança do n-hexano (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).....	139
Tabela A.VII	Dados de segurança do N ₂ O-Bis(trimetilsilano)trifluoro acetamida (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).....	140

Tabela A.VIII	Dados de segurança da piridina (Lab-Scan, ficha de dados de segurança do produto).....	140
Tabela A.IX	Dados de segurança do tert-butanol (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).....	141
Tabela A.X	Dados de segurança das enzimas utilizadas neste trabalho (Novozymes France S.A., ficha de dados de segurança do produto)	141
Tabela A.XI	Dados de segurança das resinas utilizadas neste trabalho (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).....	142
Tabela B.I	Resíduos gerados neste trabalho e respectivo destino.....	143
Tabela D.I	Resultados obtidos nos ensaios catalisados por NaOH.....	147
Tabela D.II	Resultados obtidos nos ensaios catalisados por KOH.....	148
Tabela D.III	Resultados obtidos nos ensaios de catálise heterogénea.....	149
Tabela D.IV	Resultados obtidos nos ensaios de catálise enzimática.....	150

Nomenclatura

A	Área do(s) pico(s) do cromatograma	[-]
C	Concentração	[mg/mL]
c	Constante do viscosímetro	[mm ² /s ²]
f_i	Factor para cálculo do valor de iodo	[-]
K_p	Coeficiente de partição	[-]
M	Massa Molar	[g/mol]
m	Massa	[kg]
n	Número de moles	[mol]
T	Temperatura	[°C]
t	Tempo	[s]
V	Volume	[L]
w	Fracção mássica	[kg/kg]
W	Humidade	[-]

Abreviaturas e siglas

ACV	Análise de ciclo de vida
bs	Base seca
btq	Base tal e qual
CBO	Carência bioquímica de oxigénio
CG	Cromatografia gasosa
CQO	Carência química de oxigénio
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
FAEE	<i>Fatty acid ethyl ester</i>
FAME	<i>Fatty acid methyl ester</i>
GEE	Gases com efeito de estufa
HORECA	Hotéis, restaurantes e cantinas
ISP	Imposto sobre produtos petrolíferos e energéticos
LER	Lista europeia de resíduos
OAU	Óleo alimentar usado
rpm	Rotações por minuto
SMBR	<i>Simulated moving bed reactor</i>
SST	Sólidos suspensos totais
UE	União Europeia

Letras gregas

α	Coeficiente de expansão térmica	[kg.m ³ /K]
Δ	Intervalo	[-]
η	Rendimento	[%]
ν	Viscosidade cinemática	[mm ² /s]
ρ	Massa volúmica	[g/L]
$\bar{\rho}$	Massa volúmica média	[g/L]

Índices

x	Número de átomos de carbono na fórmula empírica geral da mistura de ésteres
xx	Número de átomos de carbono na fórmula empírica geral da mistura de triglicerídeos
y	Número de átomos de hidrogénio na fórmula empírica geral da mistura de ésteres
yy	Número de átomos de hidrogénio na fórmula empírica geral da mistura de triglicerídeos
z	Número de átomos de oxigénio na fórmula empírica geral da mistura de ésteres
zz	Número de átomos de oxigénio na fórmula empírica geral da mistura de triglicerídeos.

Nomenclatura química

C	Carbono
CH ₃ OH	Metanol
CH ₃ ONa	Metóxido de sódio
CO ₂	Dióxido de carbono
H	Hidrogénio
H ⁺	Ião de hidrogénio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
I ₂	Iodo
K	Potássio
K ⁺	Ião potássio
KOH	Hidróxido de potássio
Na	Sódio
Na ⁺	Ião sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
O	Oxigénio
OH ⁻	Hidróxido

1 Introdução

1.1 Motivação e relevância do tema

Grande parte da energia consumida mundialmente tem origem na exploração de recursos não renováveis como o petróleo, o carvão e o gás natural. A possibilidade de esgotamento destes, tem impulsionado a comunidade científica a encontrar novas fontes alternativas de energia.

Desta forma, o uso de energias renováveis assume grande importância, principalmente na substituição de combustíveis nos transportes, sendo este um sector fortemente dependente do petróleo. A utilização de recursos renováveis, como óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, e seus derivados, nos meios de transporte, remonta ao final do século XIX quando Rudolph Diesel, inventor do motor com o mesmo nome, utilizou petróleo cru e óleo de amendoim nos seus ensaios. No entanto, o baixo custo e alta disponibilidade do petróleo na época, fez com que este passasse a ser o combustível mais utilizado nestes motores. Com o passar do tempo, tanto o motor como o combustível foram ajustados, de forma a alcançar uma maior eficiência ao menor custo. Esta transformação foi tal que, actualmente, os motores não estão preparados para a utilização directa de petróleo ou óleos vegetais *in natura*.

Porém, o crescente aumento do preço do petróleo tem impulsionado novos estudos que visam a utilização de óleos vegetais como combustível para alimentar os motores de ignição por compressão (motores diesel). A utilização directa destes óleos como combustível requer a introdução de modificações no motor devido, essencialmente, à sua maior viscosidade relativamente à do diesel. Assim, para que os óleos vegetais possam

ser utilizados como combustível é necessário transformá-los em ésteres de ácidos gordos. Tal pode ser conseguido através de uma reacção de transesterificação, que consiste numa alcoólise (cisão por intermédio de um álcool) de um éster de ácido carboxílico (Morrison e Boyd, 1990), tendo como produtos da reacção outro éster e um álcool - diferente do álcool usado na alcoólise (Becker *et al.*, 1997).

Desta reacção resulta um produto, o biodiesel, que pode ser utilizado nos motores sem necessidade de alteração destes. Outras vantagens decorrentes da utilização do biodiesel são: menor viscosidade, arranque a frio mais fácil (para temperaturas superiores a 8°C), motores mais silenciosos e maior índice de cetano (por vezes superior ao do petrodiesel)^[1]. O índice de cetano corresponde à quantidade (em percentagem volumétrica) de cetano (hexadecano) presente numa amostra de referência com ponto de inflamação igual ao combustível (hidrocarboneto) submetido à análise. Em termos práticos, este índice traduz-se no tempo decorrido entre a injeção do combustível e o início da sua combustão num motor. Uma combustão de boa qualidade ocorre com uma ignição rápida seguida de uma combustão suave e completa do combustível. Nos casos em que o índice de cetano é muito baixo, a combustão é deficiente, provocando ruído excessivo, aumento das emissões gasosas pelo escape, além de reduzir o desempenho do veículo e aumentar o esforço do motor^[2].

O biodiesel é usualmente definido como um combustível renovável, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, e que pode funcionar como um substituto ou um aditivo ao petrodiesel. A utilização de óleos vegetais como matéria-prima para a produção de biodiesel tem como principais vantagens o facto de ser renovável e de não contribuir para o incremento das emissões de gases com efeito de estufa, uma vez que o balanço das emissões de dióxido de carbono (CO₂) é nulo^[1]. Durante o período de crescimento da planta esta absorve CO₂ para realizar a fotossíntese, sendo este posteriormente libertado nas emissões resultantes da combustão do óleo a que estas darão origem. No que diz respeito às emissões de partículas e enxofre, o biodiesel é, mais uma vez, menos poluente do que o petrodiesel. Mesmo no caso dos ésteres formados a partir de óleos alimentares usados (OAU) em mistura com o petrodiesel, as emissões de partículas sofrem uma redução de cerca de 40%. Os ésteres contêm pouco enxofre (menos de 0,05% contra os 0,26% do petrodiesel), e não possuem compostos aromáticos^[1].

A produção de biodiesel apresenta algumas desvantagens, sendo que a mais significativa está relacionada com os custos de produção. Contudo, estes custos podem ser drasticamente reduzidos se forem usados como matéria-prima os OAU, em detrimento de

óleos vegetais virgens. A utilização de OAU apresenta-se como uma alternativa de grande interesse, pois permite valorizar um resíduo, classificado como não perigoso de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (LER), transposta pela Portaria n.º 209/2004 de 3 de Março, com código 20 01 25.

Quando descartados deliberadamente no ambiente, os OAU podem provocar impactes significativos quer no solo quer nas águas superficiais e subterrâneas. Se lançados na rede de esgotos, provocam entupimento das condutas de águas residuais, corrosão das canalizações e aumento da carga de óleos e gorduras, nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR), contribuindo para o aumento significativo dos níveis de CBO (Carência Bioquímica de Oxigénio), CQO (Carência Química de Oxigénio) e SST (Sólidos Suspensos Totais), dificultando as operações de tratamento (Maurício, 2008).

Sendo um resíduo definido, de acordo com o Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro, como “*qualquer substância ou objecto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou obrigação de se desfazer (...)*”, é necessário que o destino final a dar a esse resíduo seja o mais adequado, de forma a minimizar os impactes decorrentes da sua valorização/eliminação. Assim, os benefícios ambientais resultantes da utilização dos OAU como matéria-prima para a produção de biodiesel são um dos principais impulsionadores para o desenvolvimento de novas técnicas de produção, uma vez que este combustível permite reduzir as emissões gasosas poluentes e ainda valorizar um resíduo cujo processo de gestão é actualmente bastante complexo.

Uma vez expostos os benefícios resultantes da produção de biodiesel, é fundamental optimizar o processo de produção, tendo como objectivo maximizar o rendimento da reacção, minimizando a quantidade de subprodutos gerados.

O sucesso na produção de biodiesel é condicionado pela natureza do catalisador da reacção de transesterificação. Actualmente existem vários estudos publicados, que avaliam a influência de diferentes catalisadores (homogéneos, heterogéneos e enzimáticos) no rendimento da reacção e na pureza do biodiesel obtido. No entanto, na literatura, ainda são escassos estudos comparativos realizados sobre uma mesma amostra de OAU, e que avaliem o desempenho dos vários catalisadores no processo de produção de biodiesel.

1.2 Objectivos e estrutura da dissertação

Com o presente trabalho pretendeu-se valorizar o resíduo - OAU, utilizando-o como matéria-prima na produção de biodiesel. Tem-se como principal objectivo o estudo comparativo de diferentes catalisadores (homogéneos, heterogéneos e enzimáticos) na reacção de transesterificação, tendo em consideração dois parâmetros: o teor em ésteres do produto final e a quantidade de subprodutos gerados. Não são objecto deste estudo a avaliação da eficiência da etapa de purificação. Porém foram determinados alguns parâmetros, que caracterizam a pureza do biodiesel.

O presente trabalho permitirá comparar o desempenho de diferentes catalisadores, de famílias distintas, partindo de uma mesma amostra de OAU.

Com vista a alcançar os objectivos propostos, iniciou-se este trabalho com uma revisão à bibliografia existente, no que diz respeito ao estado da arte na produção de biodiesel, e que se apresenta no Capítulo 2. No terceiro capítulo é apresentada a planificação experimental, tendo como referência os estudos realizados por outros autores. Os resultados experimentais obtidos neste trabalho e sua discussão são apresentados no Capítulo 4. No Capítulo 5 apresentam-se as principais referências normativas relativas à utilização dos biocombustíveis, dando principal destaque ao biodiesel, sendo ainda referidos aspectos relevantes aplicados à gestão dos OAU. Por fim, no Capítulo 6, são tecidas as principais conclusões decorrentes da realização deste estudo e sugeridas algumas propostas a realizar num trabalho futuro.

2 Estado da arte na produção de biodiesel

2.1 Introdução

Em Portugal, estima-se que a produção de óleos alimentares usados – OAU – ultrapasse as 125 mil toneladas por ano, sendo que apenas uma pequena parte é recolhida (Maurício, 2008).

De acordo com o Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de Setembro, *“a gestão do resíduo constitui parte integrante do seu ciclo de vida, sendo da responsabilidade do respectivo produtor”* (artigo 5º), sendo que *“os cidadãos contribuem para a prossecução dos princípios e objectivos referidos nos artigos anteriores, adoptando comportamentos de carácter preventivo em matéria de produção de resíduos, bem como práticas que facilitem a respectiva reutilização e valorização”* (artigo 8º).

Actualmente, os OAU são considerados um fluxo específico, de resíduos, emergente. A nível legislativo não existe regulamentação específica para este fluxo, e como tal, rege-se pelo Regime Geral da Gestão de Resíduos, disposto no Decreto-Lei acima mencionado, cabendo ao produtor deste resíduo geri-lo de uma forma adequada.

No sector da indústria alimentar, sector HORECA (hotéis, restaurantes e cantinas) a recolha de OAU é praticada. No entanto no sector doméstico, os sistemas (municipais, multimunicipais, institucionais, etc.) de recolha deste resíduo ainda não estão alargados a todo o território nacional, existindo algumas iniciativas pontuais crescentes. A deficiente oferta de locais próprios de deposição dos OAU leva os cidadãos a optarem pela situação mais fácil que passa, normalmente, pelo seu envio para a rede de esgotos ou deposição em aterro juntamente com os resíduos urbanos indiferenciados. Esta prática acarreta

diversos problemas, sendo a contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas os mais frequentes, pelo que é necessário dar um destino adequado aos OAU, que preferencialmente permita a sua valorização.

Dadas as características deste resíduo, actualmente o destino mais apetecível é sua a valorização com vista à produção de combustível diesel. Os OAU, assim como os óleos vegetais e gorduras animais, podem ser utilizados na produção de biodiesel, submetendo-os a um método que, principalmente, permita a redução da sua viscosidade. Desta forma é possível a sua aplicação como combustível nos motores diesel sem que lhe provoquem qualquer dano.

Existem vários métodos que permitem a redução da viscosidade dos óleos, como por exemplo: mistura com o petrodiesel (pelo efeito de diluição), pirólise, microemulsificação (dispersão num solvente) e transesterificação. Este último é o mais usado industrialmente.

A produção de biodiesel tem sido objecto de inúmeros estudos, nos quais foram avaliadas tanto as condições termofísicas de operação (agitação, temperatura, etc.), como o catalisador e o álcool utilizado. Contudo, são ainda mais frequentes estudos que utilizam como matéria-prima óleos vegetais virgens. Quando a matéria-prima utilizada são os OAU, é necessário ter especial atenção a determinados parâmetros (teor em água e em ácidos gordos livres), uma vez que estes influenciam o rendimento da reacção, a quantidade de subprodutos gerados e a qualidade do produto final.

Neste capítulo é apresentado o esquema reaccional responsável pela conversão dos triglicerídeos do óleo nos ésteres que compõem o biodiesel – a transesterificação, bem como as variáveis relevantes no processo de produção. No final do capítulo, na secção 2.4, são tecidas algumas conclusões.

2.2 Reacção de transesterificação

A transesterificação, apresentada na Figura 2.1, é a reacção mais usada para a produção de biodiesel.

Esta consiste numa reacção química entre os triglicerídeos que constituem os óleos vegetais ou as gorduras animais e um álcool, na presença de um catalisador, originando a formação de ésteres monoalquílicos de ácidos gordos (correntemente denominados de FAME – *Fatty Acid Methyl Ester* ou FAEE – *Fatty Acid Ethyl Ester*) e glicerol.

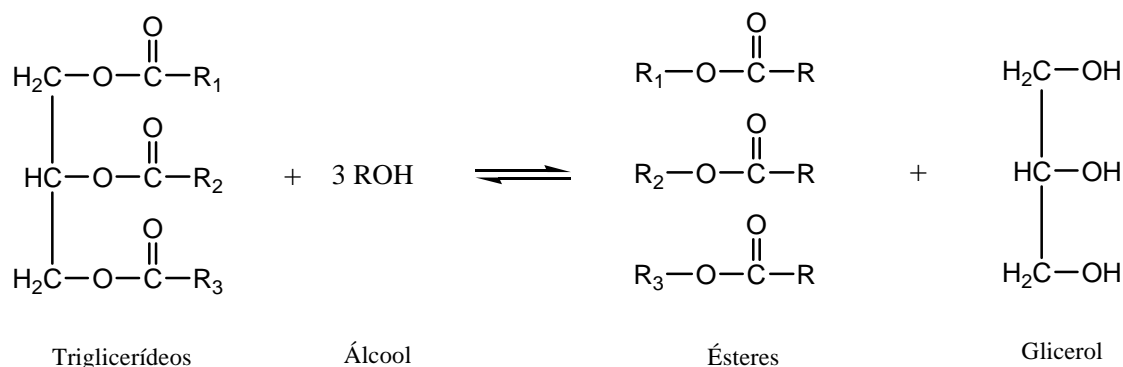


Figura 2.1 Reacção de transesterificação usada na produção do biodiesel.

Esta reacção de transesterificação não é elementar, estando envolvidas três reacções sucessivas que decompõem consecutivamente os triglicerídeos em diglicerídeos (com formação de um éster), os diglicerídeos em monoglicerídeos (com formação de outro éster) e os monoglicerídeos em éster e glicerol, como se pode observar na figura seguinte.

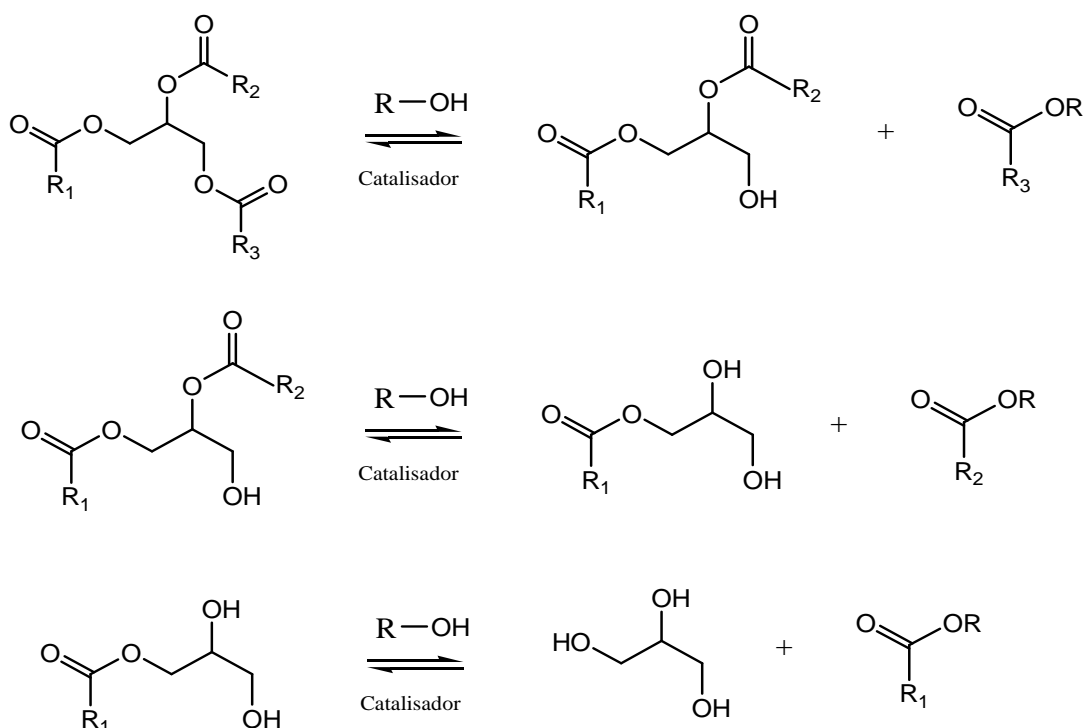


Figura 2.2 Reacções envolvidas na transesterificação de triglicerídeos.

Como todas estas reacções elementares são reversíveis é necessário deslocar os respectivos equilíbrios no sentido directo, de forma a maximizar o rendimento global da reacção de transesterificação. Tal facto pode ser conseguido utilizando quer um excesso de um dos reagentes, normalmente o álcool ou, ir removendo um dos produtos da

reacção à medida que estes se formam. Este método, quando viável, é preferível uma vez que permite que a reacção se dê até ao completo esgotamento dos reagentes (Morrison e Boyd, 1990).

A presença de mono, di e/ou triglicerídeos na mistura reaccional final, compromete a qualidade do biodiesel obtido, evidenciando que a reacção de transesterificação não foi completa. Para que a referida reacção seja completa é necessário ter em consideração vários factores, sendo o catalisador e o álcool usado os mais relevantes. Estes factores afectam não só a extensão da reacção, como a qualidade do produto final, uma vez que facilitam ou dificultam a separação dos produtos da reacção. Os álcoois usados normalmente são os de cadeia curta, como o metanol e o etanol por serem mais reactivos. Quanto aos catalisadores, estes podem ser homogéneos (ácidos ou alcalinos) ou heterogéneos (resinas, zeólitos, enzimáticos, etc.). Neste trabalho, para maior facilidade de identificação do catalisador em questão, os catalisadores enzimáticos são considerados como uma outra família, a par dos homogéneos e heterogéneos.

2.3 Variáveis no processo de produção

O processo de produção de biodiesel requer a conjugação de vários factores. Estes passam pela escolha do álcool e catalisador a utilizar, bem como as condições de operação (e.g. temperatura e agitação). A conjugação destas variáveis condiciona tanto o tempo de reacção, como a conversão/rendimento e a qualidade final do produto obtido.

2.3.1 Óleo

Na produção de biodiesel podem ser usados como matéria-prima gorduras e óleos vegetais virgens ou usados. A produção deste combustível partindo de óleos vegetais usados, os OAU, necessita de um maior controlo das condições processuais, uma vez que a fritura introduz algumas modificações na composição do mesmo.

A fritura é uma operação de preparação de alimentos, muito popular nos tempos modernos. O óleo, ou gordura, é parte fundamental da fritura, sendo aquecido até temperaturas elevadas, na presença de oxigénio (Kulkarni e Dalai, 2006). Além de receber o calor, o óleo ou a gordura, recebe também algumas das propriedades do alimento. Assim, as características de um óleo alimentar usado são diferentes das do óleo vegetal original (virgem), sendo que as alterações sofridas não dependem só das condições da fritura, mas também da natureza intrínseca do óleo.

Após a fritura, o óleo possui produtos de degradação, maior viscosidade e matérias externas a estes, de onde se destacam restos de alimentos (batatas, ovo, pão ralado, etc.). As principais alterações físicas observadas nos óleos vegetais após a fritura são: aumento da viscosidade e do calor específico, alteração da tensão superficial, mudança de cor e aumento da tendência para formar espuma. Durante a fritura ocorrem essencialmente três tipos de reacções: termolíticas, oxidativas e hidrolíticas (Kulkarni e Dalai, 2006).

A temperatura a que o óleo é sujeito, bem como o número de vezes que é utilizado são a principal causa da sua degradação. Usualmente, os OAU provenientes de consumidores domésticos são usados 2 a 3 vezes, a uma temperatura da ordem dos 120-130°C, enquanto que os provenientes de restaurantes, cantinas, etc. são sujeitos a temperaturas que podem atingir os 200°C, durante períodos diários de cerca de 10 horas, sendo substituídos 2 a 3 vezes por semana (Refaat *et al*, 2008). Quando o óleo é aquecido a elevadas temperaturas (superiores a 180°C), na ausência de oxigénio, ocorre a formação de alcanos, alcenos, ácidos gordos, cetonas, entre outros (Kulkarni e Dalai, 2006).

A reacção de oxidação do óleo forma hidroperóxidos que, por outros processos físicos e químicos originam álcoois, aldeídos, ácidos, hidrocarbonetos e cetonas. A maioria dos compostos derivados dos hidroperóxidos são voláteis, e portanto, eliminados durante a fritura.

A hidrólise dos triglicerídeos resulta na formação de ácidos gordos livres, glicerol, monoglicerídeos e diglicerídeos. As alterações da composição do óleo provocadas por esta reacção podem ser quantificadas a partir dos teores de mono e diglicerídeos (Kulkarni e Dalai, 2006).

Normalmente, o nível de degradação do óleo é avaliado pela análise de dois parâmetros: o valor ácido (que mede o teor de ácidos gordos livres) e a viscosidade. A tabela seguinte ilustra as diferenças observadas entre duas amostras de óleo, usado e virgem.

Tabela 2.1 *Propriedades químicas e físicas de duas amostras de óleo, usado e virgem (Leung e Guo, 2006).*

Propriedade	OAU*	Óleo de canola (virgem)
Valor ácido (mg KOH/g)	2,1	<0,5
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	35,3	30,2

* As amostras foram pré-tratadas por filtração e desidratação antes de se proceder às referidas análises.

Na tabela anterior verifica-se que o OAU apresenta um valor ácido quatro vezes superior ao observado para o óleo virgem. No entanto, de acordo com a bibliografia consultada (e.g. Li *et al.*, 2006, Ozbay *et al.*, 2008, Phan e Phan, 2008, Kulkarni e Dalai, 2006, Marchetti *et al.*, 2007a, etc.) o valor ácido de um OAU pode ser bastante superior. No que diz respeito à viscosidade a diferença entre as duas amostras não é tão significativa, sendo no entanto superior no OAU.

Por vezes, na reacção de transesterificação, é necessário adequar o tipo de catalisador a usar em função do teor de ácidos gordos livres. Para óleos com concentração de ácidos gordos livres superiores a 2 mg KOH/g, é aconselhável a realização de um pré-tratamento (Felizardo *et al.*, 2006). Este pode consistir numa neutralização alcalina sendo posteriormente necessário proceder à lavagem do OAU de forma a eliminar sabões e emulsões que se formam no processo, bem como restos de catalisador. O teor de ácidos gordos livres pode igualmente ser reduzido através de uma reacção de esterificação. Nesta reacção os ácidos gordos livres são convertidos a ésteres, com libertação de água, pelo uso de um álcool e um catalisador ácido (vide Figura 2.3).

Esta reacção permite maximizar o rendimento do processo de produção de biodiesel, uma vez que, além da conversão dos triglicerídeos em ésteres, por transesterificação, também os ácidos gordos livres, por esterificação, são convertidos no éster correspondente. Por outro lado, quando se processa a catálise homogénea alcalina após a reacção de esterificação, a possibilidade de ocorrer a reacção secundária de saponificação é diminuída.

Na bibliografia encontram-se estudos que promovem a reacção de esterificação na presença de catalisadores homogéneos ácidos, como por exemplo o ácido sulfúrico (H_2SO_4). A figura seguinte exemplifica a reacção de esterificação dos ácidos gordos livres na presença de um catalisador homogéneo ácido.

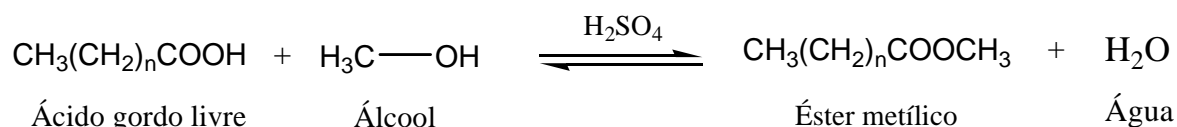


Figura 2.3 Reacção de esterificação dos ácidos gordos livres com um álcool, na presença de H_2SO_4 como catalisador (Rajendra *et al.*, 2009).

De acordo com Naik *et al.* (2008), esta reacção deve decorrer a 65°C, com uma razão mássica de catalisador (H_2SO_4) de 0,5% (em relação à massa de óleo) e uma razão molar metanol:OAU de 6:1. A mistura reaccional resultante deve ser desidratada de forma a eliminar a água que se formou, para evitar a hidrólise dos triglicerídeos que serão processados na etapa seguinte - transesterificação.

Segundo a bibliografia consultada (e.g. Morrison e Boyd, 1990), a reacção de esterificação entre um ácido carboxílico e um álcool apenas se dá em meio ácido. Assim sendo, seria expectável que não fosse possível uma esterificação na presença de uma resina de troca iónica básica. No entanto, de acordo com Marchetti *et al.* (2007a) esta reacção é possível de ocorrer, uma vez que ao testarem a resina Dowex[®] Monosphere 550-A como catalisador, a 45°C, com uma razão molar metanol:óleo de 6,125:1 e uma razão mássica de catalisador de 2,272% (em relação à massa de óleo) obtiveram uma conversão dos ácidos gordos livres de cerca de 80% em 2 horas e uma redução do valor ácido (determinado por titrimetria). Se os resultados obtidos por estes autores não tivessem sido fundamentados com uma análise de cromatografia gasosa, suspeitar-se-ia que a diminuição do valor ácido se devesse à sua neutralização dos ácidos gordos livres pelos sítios activos básicos da resina e não à sua esterificação.

Outro factor influenciado pelo tipo de óleo é o ponto de névoa, que corresponde à temperatura à qual o biodiesel apresenta uma turvação, devido à formação de cera (Felizardo, 2003). O ponto de névoa depende da mistura de ésteres presentes, ou seja, da natureza da matéria-prima (óleo) utilizada no processo de produção.

2.3.2 Álcool

Como já foi referido, a reacção de transesterificação decorre com um excesso de álcool, com vista a deslocar os equilíbrios químicos no sentido directo. Apesar da estequiometria da reacção ser 3:1 (álcool:óleo), é normal operar com razões molares álcool:óleo bastante superiores (Leung e Guo, 2006).

Em estudos já efectuados (e.g. Li *et al.*, 2006, Leung e Guo, 2006, Froehner *et al.*, 2007, Halim e Kamaruddin, 2008, etc.), que compararam várias razões molares, verificou-se que esta é uma variável que apresenta consequências directas tanto na conversão dos triglicerídeos em ésteres, como no tempo de reacção. Contudo, demonstraram também que, para determinadas condições, o aumento da razão molar atinge um valor óptimo, a partir do qual não se verifica melhoria do rendimento da reacção. A Figura 2.4 apresenta os resultados obtidos por Leung e Guo (2006), para uma reacção de transesterificação homogénea alcalina, a 70°C, partindo de óleo de canola virgem e de OAU.

Da análise da referida figura verifica-se que a razão molar metanol:óleo é directamente proporcional à conversão da reacção, atingindo-se um máximo a partir do qual esta variável deixa de ter influência no teor de ésteres. Por outro lado, verifica-se que o tipo de óleo utilizado (virgem ou usado) na reacção de transesterificação também influencia a razão molar álcool:óleo, sendo o OAU aquele que necessita de maior valor deste parâmetro. O motivo para esta desigualdade assenta nas diferenças de viscosidade destas matérias-primas (Leung e Guo, 2006). Note-se ainda que o teor em ésteres máximo que se consegue atingir, bem como o rendimento da reacção, são superiores no óleo virgem (a).

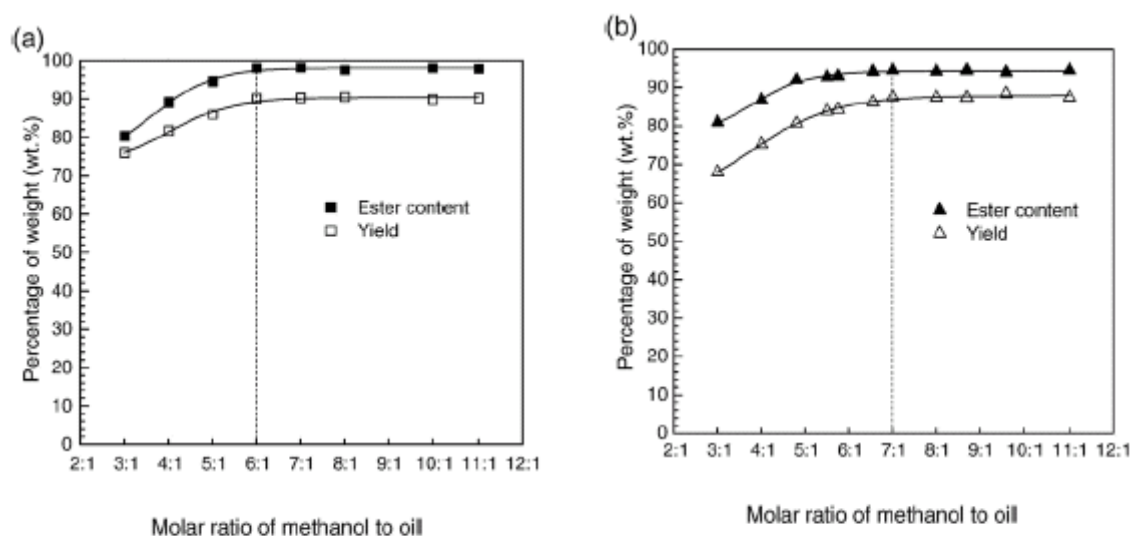
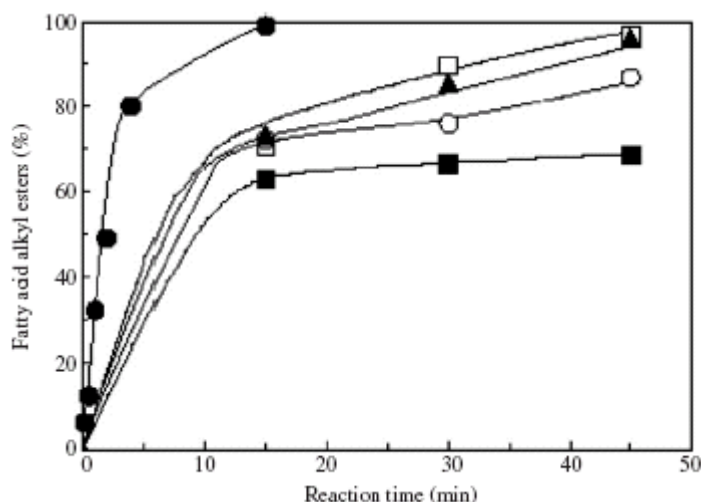


Figura 2.4 Efeito da razão molar álcool:óleo na reacção de transesterificação de (1,0% NaOH, $T=70^{\circ}\text{C}$): (a) óleo de canola virgem; (b) OAU. (Leung e Guo, 2006).

Os OAU são normalmente mais viscosos, pelo que é necessário aumentar a quantidade de metanol, promovendo o contacto entre os reagentes e desta forma maximizando a conversão. No entanto, a razão molar de álcool:óleo pode variar, dependendo das condições de operação tais como a temperatura, massa e natureza do catalisador.

Da literatura consultada verifica-se que, normalmente, esta razão molar é um pouco superior quando se utilizam resinas como catalisador (Marchetti *et al.*, 2007a, Ni e Meunier, 2007, etc.). Por outro lado, na catálise enzimática, a razão molar é um pouco inferior (Ferreira *et al.*, 2008, Li *et al.*, 2006, etc.). As causas para estas diferenças serão abordadas posteriormente nas secções 2.3.3.2 e 2.3.3.3.

Outro factor importante que influencia a reactividade de um álcool é o comprimento da cadeia de átomos de carbono. Na Figura 2.5 são apresentados os resultados obtidos por Marchetti *et al.* (2007b), onde foi avaliada a influência deste parâmetro no tempo de reacção. Para tal foram usados álcoois de cadeia curta e longa, em catálise homogénea alcalina. No artigo dos autores acima citados, não são mencionadas a razão molar álcool:óleo, massa de catalisador e temperatura, sendo contudo assegurado que os testes efectuados decorreram sob as mesmas condições.



(●) metanol; (□) etanol; (▲) 1-propanol; (○) 1-butanol; (■) 1-octanol

Figura 2.5 Influência do tipo de álcool na conversão dos triglicerídeos (Marchetti *et al.*, 2007b).

Da figura anterior verifica-se que os álcoois de cadeia curta são os que apresentam melhores resultados, sendo o metanol o que exibe maiores velocidades de reacção e de teores em ésteres no biodiesel. As diferenças observadas devem-se, principalmente, à reactividade do álcool, sendo esta maior em álcoois de cadeia curta (menor número de átomos de carbono). Mais, a reactividade do álcool reflecte-se no tempo reaccional necessário para atingir um determinado teor em ésteres, sendo as duas variáveis inversamente proporcionais.

Quanto menor o número de átomos de carbono de um álcool, maior é sua polaridade, e consequentemente, menor a sua solubilidade no óleo.

O metanol e o etanol, são os álcoois comumente usados na reacção de transesterificação de óleos, apresentando vantagens e desvantagens, que se encontram resumidas na Tabela 2.2.

Uma vez que o etanol é produzido a partir de fontes renováveis, como por exemplo pela destilação de produtos vegetais (e.g. açúcares), será do ponto de vista ambiental recomendável face ao metanol, que provem maioritariamente de fontes petrolíferas. No entanto, é possível obter metanol a partir de decomposição da madeira (Jones, 2007), sendo também, nestes casos, um produto de origem renovável. Contudo, e uma vez que o etanol (álcool com dois átomos de carbono) apresenta uma reactividade inferior à do metanol (com apenas um átomo de carbono), para se conseguir uma mesma velocidade de reacção, tempo reaccional e grau de conversão é necessário usar uma maior razão molar álcool:óleo, consumindo-se por isso uma maior quantidade de álcool. Para as mesmas condições operacionais, a substituição do metanol pelo etanol conduz a um aumento do tempo de reacção, e também uma maior dificuldade na separação das fases (biodiesel/glicerina), o que por sua vez, condiciona negativamente a qualidade final do produtos (Ferrari, 2006).

Tabela 2.2 *Resumo das principais vantagens e desvantagens associadas à utilização de metanol e etanol na reacção de transesterificação.*

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	Menor tempo de reacção	Origem não renovável/renovável
	Maior facilidade na separação de fases	Pouco solúvel no óleo
	Muito solúvel no glicerol	Tóxico
Etanol	Origem renovável	Maior dificuldade na separação de fases
	Menos tóxico	Necessidade de maior razão molar álcool:óleo
	Age como co-solvente para os ésteres e o glicerol	Hidratável

A Tabela 2.3 apresenta a comparação, em termos quantitativos, de algumas variáveis envolvidas na reacção de transesterificação aquando a utilização de metanol ou etanol.

Pelo exposto na referida tabela verifica-se que, do ponto de vista económico e processual, o metanol apresenta-se como mais vantajoso comparativamente ao etanol.

Numa análise superficial observa-se que, apesar do metanol provir maioritariamente de fontes não renováveis, operando nas mesmas condições que o etanol, permite alcançar iguais rendimentos, recorrendo para tal a menores quantidades de álcool e menor tempo

de reacção. Assim, o consumo de recursos (energéticos e de reagentes) parecem ser inferiores no processo envolvendo o metanol. Para uma clarificação acerca do processo mais vantajoso ambientalmente seria necessária a realização de uma análise de ciclo de vida (ACV) aos dois processos apresentados.

Tabela 2.3 Comparação das condições processuais do metanol e do etanol quando utilizados na reacção de transesterificação para produção de biodiesel (Ribeiro, 2006).

	Metanol	Etanol
Quantidade de álcool por 1000L de biodiesel [kg]	90	130
Preço médio do álcool [UM*/kg]	190	360
Razão molar álcool:óleo recomendada	6:1	20:1
Temperatura recomendada [°C]	65	80
Tempo de reacção [min]	45	90

*UM – Unidades Monetárias

Outro factor importante prende-se com a melhor qualidade (mais puro) do produto final, quando se utiliza o metanol. Este facto deve-se sobretudo à maior facilidade na separação de fases. Porém, a escolha do álcool a usar pode ser condicionada pelo tipo de catalisador que se pretende utilizar. O uso de enzimas como catalisador da reacção de transesterificação é um desses exemplos, como será referido posteriormente na secção 2.3.3.3.

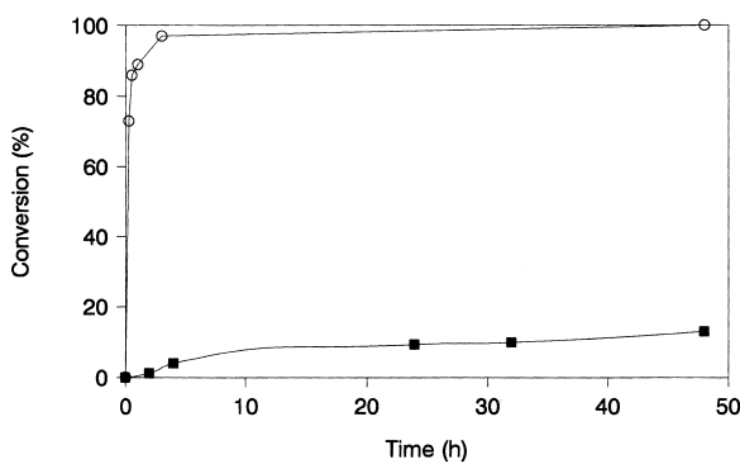
2.3.3 Catalisador

A reacção de transesterificação é muito lenta, motivo pelo qual se recorre normalmente à utilização de um agente que a acelere. Este agente é denominado de catalisador, sendo uma substância que aumenta a velocidade de uma reacção, sem sofrer alterações permanentes na sua estrutura. O catalisador a usar deve ser adequado ao tipo de óleo a transesterificar, uma vez que este influencia tanto o rendimento como a velocidade da reacção.

Na bibliografia encontram-se diversos tipos de catalisadores já estudados para a produção de biodiesel. Estes podem agrupar-se em três grandes famílias: (i) homogéneos, (ii) heterogéneos e (iii) enzimáticos.

2.3.3.1 Catálise homogénea

O uso de catalisadores homogéneos na produção de biodiesel é o mais comum, devido essencialmente, ao seu baixo custo e às elevadas conversões atingidas. O processo catalítico homogéneo pode ocorrer por via ácida ou alcalina, sendo que o ácido mais usado é o sulfúrico (H_2SO_4) e as bases são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). A catálise alcalina é a mais utilizada industrialmente, uma vez que atinge elevadas conversões em menores tempos de reacção. Em contra partida, a catálise ácida é significativamente mais lenta, como pode ser visto na Figura 2.6. Nesta figura pode visualizar-se a evolução temporal da conversão na reacção de transesterificação, catalisada por NaOH e por H_2SO_4 , de um sebo, com um valor ácido superior a 0,5% (Alcantara *et al.*, 2000).



(○) catálise alcalina; (■) catálise ácida

Figura 2.6 Reacção de transesterificação de um sebo com metanol, usando H_2SO_4 (1% m/m) ou NaOH (1% m/m) como catalisador (Alcantara *et al.*, 2000).

A diferença de velocidades de reacção verificada poderá estar relacionada com os mecanismos da reacção. A Figura 2.7 e a Figura 2.8 apresentam os mecanismos propostos para a reacção de transesterificação em condições alcalinas e ácidas, respectivamente.

O mecanismo da reacção catalisada por bases é significativamente mais simples do que o catalisado por um ácido. O número de reacções elementares que compõem a reacção global, pode, neste caso, justificar o incremento do tempo de reacção requerido para a conversão dos triglicerídeos.

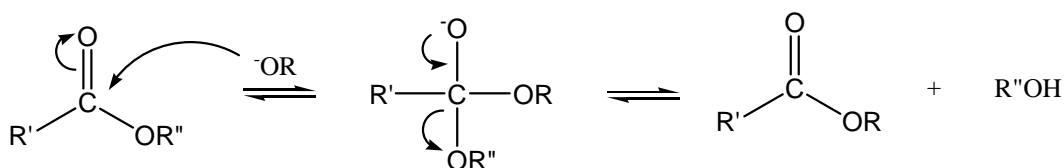


Figura 2.7 Mecanismo aceite para a transesterificação alcalina de triglicerídeos (Schuchardt et al., 1998).

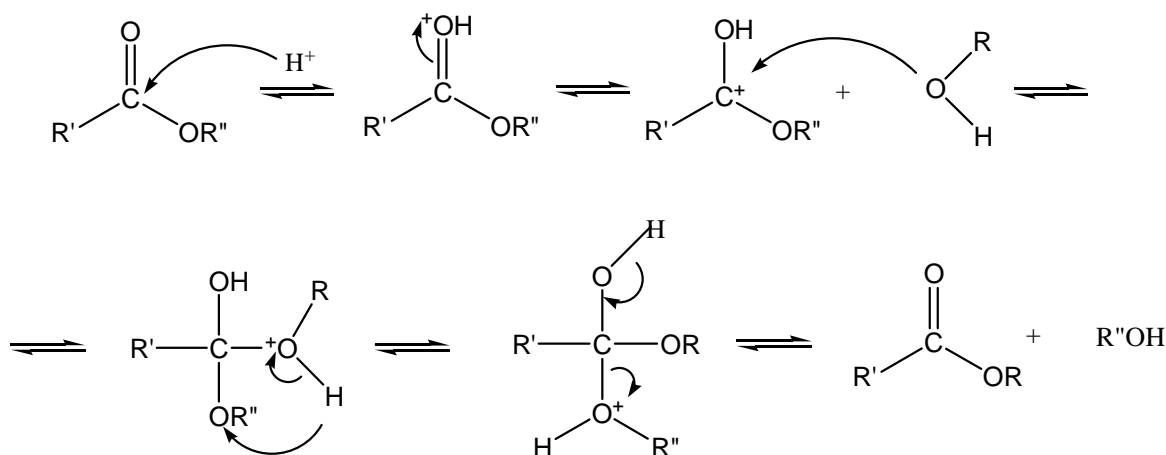
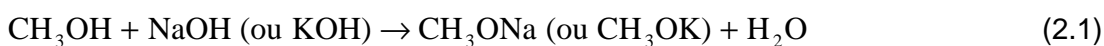


Figura 2.8 Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido (Schuchardt et al., 1998).

Além do tempo de reacção requerido para catálise homogénea alcalina ser significativamente mais reduzido que o necessário para a catálise ácida, a primeira tem como vantagem o facto de neutralizar os ácidos gordos livres presentes no OAU. Desta forma evita-se a necessidade de neutralizar o produto final.

Por outro lado, a utilização de catalisadores alcalinos provoca emulsões originadas pela neutralização dos ácidos gordos livres e pela saponificação dos triglicerídeos. Este processo consome uma parte do catalisador, diminuindo o rendimento em biodiesel, e dificultando as etapas de separação e purificação deste. De facto, a possibilidade de ocorrência de saponificação (Figura 2.9) é um dos maiores problemas da catálise alcalina. No entanto, para que ela ocorra é necessário a presença de água, que desempenha o papel de catalisador. Na catálise homogénea alcalina, a água pode ser formada pela reacção entre o catalisador (NaOH ou KOH) e o álcool, de acordo com a seguinte reacção:



A água libertada nesta reacção reage preferencialmente com os triglicerídeos (reacção de hidrólise) e o ião de Na^+ ou K^+ é utilizado na formação de sabões de sódio ou potássio.

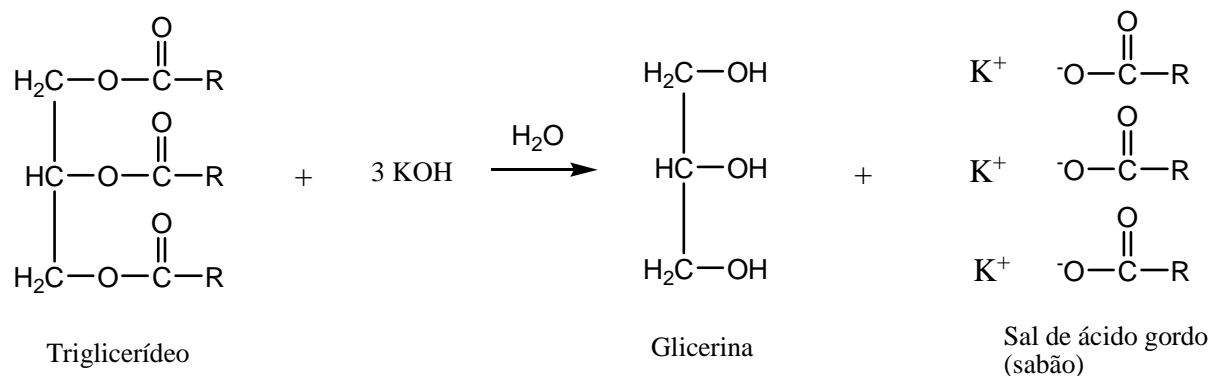


Figura 2.9 Reacção de saponificação.

Assim, a utilização de CH_3ONa - metóxido de sódio – puro (desidratado), por exemplo, apresenta-se como uma boa alternativa, relativamente ao metóxido de sódio/potássio produzido *in loco*, uma vez que reduz o teor de água presente no meio reaccional. Outra forma de evitar a ocorrência da reacção de saponificação é conduzir a reacção de transesterificação por meio de catálise ácida. Porém, esta última opção apresenta desvantagens, das quais se destaca o aumento do tempo reaccional.

Na catálise homogénea alcalina, os catalisadores mais utilizados são o NaOH e o KOH . Todavia, estes apresentam comportamentos distintos na separação das fases biodiesel/glicerina, após a reacção. Comparativamente ao sódio, o K^+ , devido à sua menor densidade, tem tendência a permanecer na fase superior (biodiesel), enquanto que o ião Na^+ fica retido na fase inferior (glicerina). Segundo Leung e Guo, (2006), a presença de Na^+ na fase inferior origina a formação de sabões, uma vez que esta fase contém glicerina e compostos com os quais tem afinidade – água. A formação de sabão provoca emulsões que, por sua vez, reduzem o rendimento do processo. Por esta razão o KOH é, normalmente, mais indicado para a produção de biodiesel a partir de OAU uma vez que regra geral estes óleos apresentam maior propensão para a ocorrência de saponificação, devido ao maior teor em ácidos gordos livres. Contudo, uma vez que o K^+ fica retido na fase do biodiesel, será necessário um maior esforço nas etapas de purificação (lavagens).

Face ao papel que desempenha na reacção de transesterificação, o catalisador não deverá ser considerado de limitante ou em situação de excesso, como

convencionalmente se designa um reagente. Porém, Leung e Guo (2006) verificaram que a concentração de catalisador influencia o teor em ésteres do biodiesel. Os mesmos autores indicam que uma razão mássica (catalisador:OAU) próxima da unidade é suficiente para alcançar conversões bastante elevadas. A Figura 2.10 apresenta os resultados obtidos no seu trabalho, nas seguintes condições de operação: razão molar metanol:OAU=7,5:1; $T = 70^{\circ}\text{C}$; tempo de reacção de 30 min e igual intensidade de agitação.

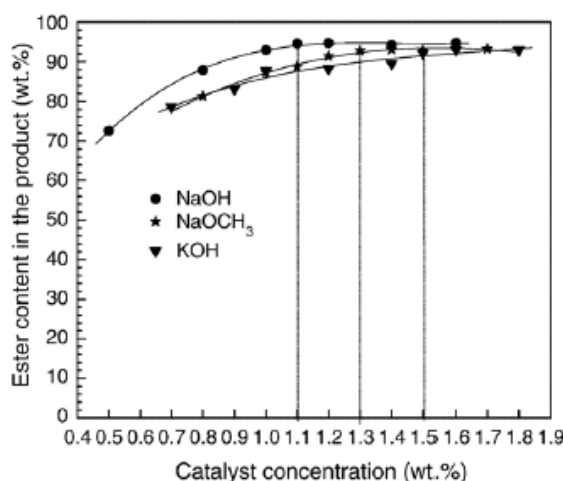


Figura 2.10 Teor em ésteres obtidos a partir de diferentes concentrações de catalisadores na transesterificação de OAU (Leung e Guo, 2006).

Observa-se que a massa de catalisador afecta o teor em ésteres do biodiesel. Quando o catalisador é o NaOH, por exemplo, verifica-se que o teor em ésteres aumenta com o aumento da razão mássica de catalisador, atingindo-se um valor a partir do qual deixa de ter influência. O mesmo se verifica para os restantes catalisadores.

Quando comparados os três catalisadores entre si, para a mesma razão mássica (por exemplo 1,1%), verifica-se que o teor em ésteres obtido com NaOH é ligeiramente superior. Entre os restantes catalisadores a diferença é mínima. Este facto parece contrariar o exposto anteriormente, em que se sugeria que o KOH era o melhor catalisador para a transesterificação de OAU. A diferente concentração observada para os três catalisadores apresentados, não deverá ser justificativa, uma vez que estas apenas se devem às diferentes massas molares de cada um. O NaOH é o que requer menor massa - 1,1% (em relação à massa de óleo) devido à sua menor massa molar (40 g/mol) quando comparada com a do CH_3ONa (54 g/mol) e do KOH (56 g/mol). Pelo exposto, facilmente se percebe que, para ter as mesmas razões molares de cada catalisador, é necessário o uso de razões mássicas diferentes.

2.3.3.2 Catálise heterogénea

A utilização de catalisadores heterogéneos na produção de biodiesel surgiu com vista a minimizar os problemas associados aos catalisadores homogéneos convencionais, principalmente os afectos à recuperação destes.

O processo de separação do catalisador é facilitado neste tipo de catálise, uma vez que este encontra-se no estado sólido, podendo ser separado da mistura reaccional por simples filtração ou, em certos casos, por decantação. Esta etapa de separação pratica-se quando o catalisador é usado na forma suspensa na mistura reaccional, sendo geralmente um tipo de operação descontínua. Porém, face às características físicas dos catalisadores heterogéneos, o modo de operação contínuo é igualmente exequível sendo implementado em leito fixo.

A produção de biodiesel assente na utilização de um sistema de leito fixo permite tornar o processo mais funcional, em detrimento dos processos descontínuos usados na catálise homogénea. Neste tipo de sistema, o catalisador encontra-se imobilizado num substrato adequado, que constitui o enchimento (leito fixo) do reactor. Este, por sua vez, pode ser uma coluna, que é atravessada pela mistura dos reagentes (óleo e álcool). A Figura 2.11 mostra o esquema de um reactor, utilizado em laboratório para testar o processo contínuo de reacção de transesterificação em leito fixo.

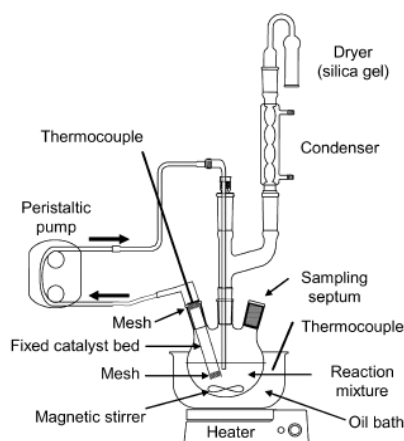


Figura 2.11 Montagem experimental usada em ensaios com a reacção de transesterificação em leito fixo catalítico (Ni e Meunier, 2007).

A metodologia usada na montagem experimental da figura anterior, consistia em circular a mistura reaccional através de uma coluna contendo o catalisador (leito fixo), por meio de uma bomba peristáltica. Após atravessar o leito fixo a mistura voltava ao reservatório inicial, onde era agitada e novamente recirculada de forma a maximizar o rendimento da reacção de transesterificação.

Existem estudos sobre a utilização de catalisadores heterogêneos de naturezas variadas, tais como: resinas de troca iônica (ácidas e básicas), zeólitos, compostos metálicos, derivados de hidratos de carbono, complexos de estanho, complexos de argila, etc. Destes, os mais estudados, e com os quais se obtêm melhores resultados, são as resinas de troca iônica.

As resinas mais usadas em trabalhos publicados (vide por exemplo Okuhara, 2002 e López *et al.*, 2007) são as da família das Amberlyst®, das Dowex® e ainda das Nafion®. Estas são classificadas com base no polímero principal da sua estrutura, designado de poliestireno para o caso das resinas Amberlyst® e de alcanos perfluorinados no caso das resinas Nafion®. As estruturas destes dois tipos de polímeros são apresentadas na figura seguinte:

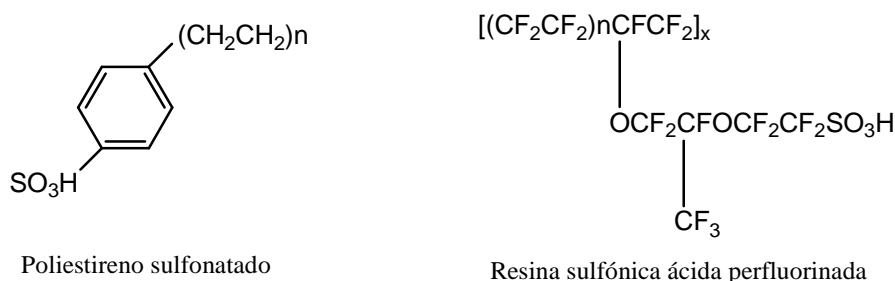


Figura 2.12 Estrutura do polímero das resinas (Okuhara, 2002).

Quer a Amberlyst®, quer a Nafion®, são resinas de natureza ácida e geralmente possuem uma área superficial interna baixa, a menos que seja utilizado um solvente que promova a “expansão” do polímero, tornando os sítios activos internos mais disponíveis para catalisar a reacção. Um estudo levado a cabo por López *et al.* (2007) revelou que, misturas de álcoois de cadeia curta e água, causam maior nível de expansão do polímero do que qualquer um deles separadamente.

As resinas Dowex® são normalmente formadas de co-polímeros de estireno reticulado com divenílbenzeno (Santos, 2001). Estas resinas básicas (por exemplo Dowex® Monosphere 550A – OH), possuem nos seus sítios activos um grupo hidróxido, sendo que os mecanismos envolvidos na catálise da reacção de transesterificação com resinas desta natureza, podem ser visualizados na Figura 2.13a.

As características das resinas que têm maior influência na conversão dos triglicerídeos em ésteres são: área superficial, porosidade, diâmetro dos poros, diâmetro da partícula, *crosslinking level* e capacidade de troca. Quanto menor o *crosslinking level* maior será a capacidade de troca. Da mesma forma, quanto maior for o diâmetro dos poros maior será a área superficial, e consequentemente, maior será a conversão da reacção. Assim, a resina com menor *crosslinking level* e menor tamanho da partícula oferecerá uma maior actividade (Kim *et al.*, 2008).

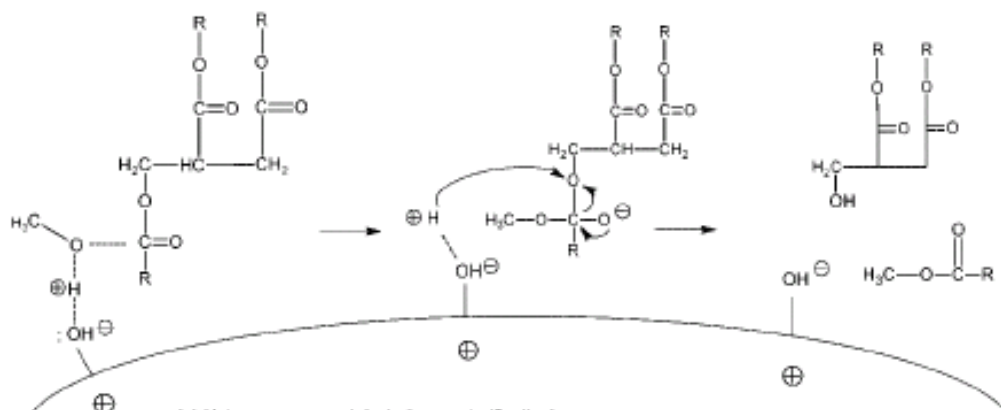
As resinas podem apresentar-se sob a forma de duas matrizes: gel e macroporosa. As do tipo gel possuem maior densidade de sítios activos. Contudo, a maior actividade catalítica observa-se nas resinas macroporosas, devido à sua estrutura porosa. Apesar das resinas apresentarem numerosos sítios activos, apenas uma fracção destes se encontra acessível às moléculas de triglicerídeos, por estas serem relativamente grandes. Este facto é mais evidente nas resinas tipo gel, uma vez que possuem menor número de sítios activos acessíveis.

Face a estas limitações de acessibilidade aos sítios activos, Kim *et al.* (2008) realizaram um estudo envolvendo a utilização simultânea de um catalisador homogéneo e um heterogéneo. No referido estudo, foi usada uma resina com sítios activos básicos, como catalisador heterogéneo, e o CH_3ONa , como catalisador homogéneo. Verificaram que quando se utiliza uma pequena quantidade de CH_3ONa , os grupos hidróxido (OH^-) desactivados da resina podem ser regenerados. A molécula de água (“desactivadora” dos sítios activos), ligada ao sítio activo básico, reage com a molécula de CH_3ONa , libertando OH^- . Este, por sua vez, impulsiona o metanol a reagir com o anião orgânico (do ácido gordo livre), ou com um triglicerídeo, retido noutro sítio activo, formando um éster metílico. O OH^- livre substitui o anião, regenerando assim o sítio activo da resina (ver Figura 2.13c).

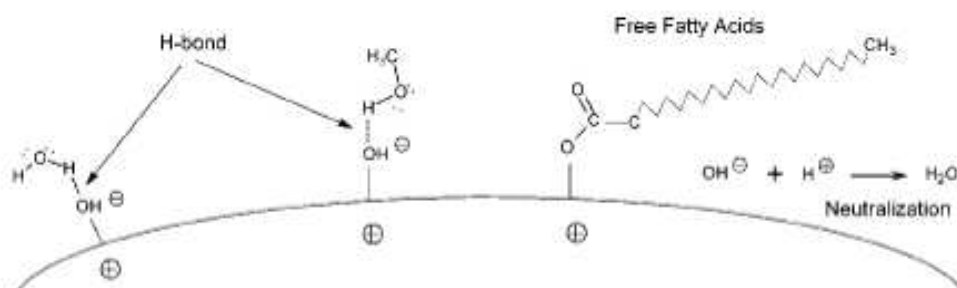
Como referido anteriormente, quando na mistura existem moléculas de água, estas poderão ser absorvidas pelos sítios activos das resinas, provocando uma diminuição do rendimento da reacção de transesterificação, produção de sabões, ácidos gordos livres e triglicerídeos que não foram convertidos em ésteres. Assim, os maiores “desactivadores” dos sítios activos das resinas básicas são:

- os ácidos gordos livres – a neutralização dos sítios activos é primeiramente efectuada por estes ácidos;
- a água – os átomos de hidrogénio presentes nas moléculas de água formam ligações com os sítios activos básicos da resina, neutralizando-os, i.e. desactivando-os.

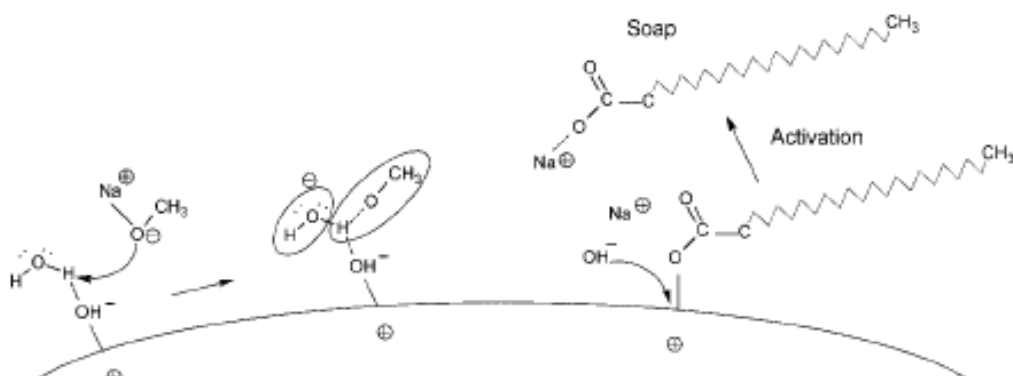
Finalmente, a restante fracção de sítios activos vai reagir com outros aniões orgânicos gerados durante a reacção de transesterificação (ver Figura 2.13b).



(a) Transesterificação (catálise heterogénea).



(b) Neutralização e desactivação dos sítios activos básicos em meio reaccional ácido ou neutro.



(c) Regeneração da resina: activação dos sítios desactivados.

Figura 2.13 Diagrama esquemático da actividade de uma resina básica em diferentes situações (Kim et al., 2008).

Nos casos em que se utilizam resinas com sítios activos ácidos, a presença de água pode reduzir a “força” dos sítios activos, ou causar mesmo a sua desactivação através da reacção de hidrólise, formando ácido sulfúrico (López *et al.*, 2007).

A utilização de resinas na reacção de transesterificação apresenta as vantagens referidas na catálise heterogénea. No entanto, apresenta como desvantagem o facto de ser bastante lenta, quando comparada com a catálise homogénea. Esta limitação pode ser minimizada utilizando maiores razões molares álcool:óleo, temperaturas mais elevadas e/ou operar a velocidades de agitação mais elevadas no sentido de favorecer o contacto entre reagentes e catalisador, diminuindo assim o tempo de reacção. Contudo, o aumento da velocidade de agitação poderá ter um efeito secundário que se prende com uma redução do tempo de vida da resina. É possível depreender que a diminuição da integridade física da resina seja menor quando o catalisador é usado em leito fixo, devido ao menor desgaste provocado pela agitação e/ou filtração usada na recuperação do catalisador (Ozbay *et al.*, 2008).

No que diz respeito à temperatura de operação, nestes casos, esta pode ser bastante superior à utilizada na catálise enzimática (vide secção seguinte). Na catálise heterogénea a temperatura pode atingir os cerca de 200°C, à excepção da Amberlyst® 15, que devido à sua menor estabilidade térmica não deve ser submetida a temperaturas superiores a 120°C (López *et al.*, 2007).

Os catalisadores heterogéneos podem ser recuperados no final da reacção e reutilizados em reacções posteriores, sem perda significativa de actividade, até um determinado número de horas ou ciclos de utilização. Após utilizações sucessivas é necessário proceder à sua regeneração. Como esta é normalmente um processo dispendioso, a procura de um catalisador heterogéneo de fácil regeneração, constitui um desafio na evolução dos sistemas de produção de biodiesel.

2.3.3.3 Catálise enzimática

As enzimas são catalisadores biológicos, formados por proteínas e que participam na maioria das reacções químicas dos seres vivos (Neve *et al.*, 2006). As lipases são enzimas hidrolíticas, vocacionadas para degradarem os lípidos (correntemente denominados de gorduras) e como tal, adequadas à catálise da reacção de transesterificação dos triglicerídeos. As lipases estão presentes, naturalmente, no pâncreas e no intestino humano, onde actuam no processo de digestão dos alimentos gordurosos, sendo também produzidas por fungos, leveduras e bactérias (*M. miehei* e *R. miehei* – lipases fúngicas, *C. Antárctica* – lipase com origem em leveduras, *P. fluorescens* e *P. cepacia* – lipases bacterianas) (Baron, 2008), o que permite que sejam usadas na indústria a partir do cultivo dos referidos microrganismos em substratos apropriados. Os sítios activos presentes nas lipases têm sido estudados por técnicas de natureza química

e física, através das quais foram identificados dois grupos particularmente importantes nos processos catalíticos: o grupo hidroxilo, que actua como um nucleófilo, e o átomo de azoto presente no grupo amina, que aceita prótons e os liberta posteriormente durante a reacção. A Figura 2.14 apresenta o mecanismo envolvido na reacção de transesterificação por acção enzimática utilizando metanol.

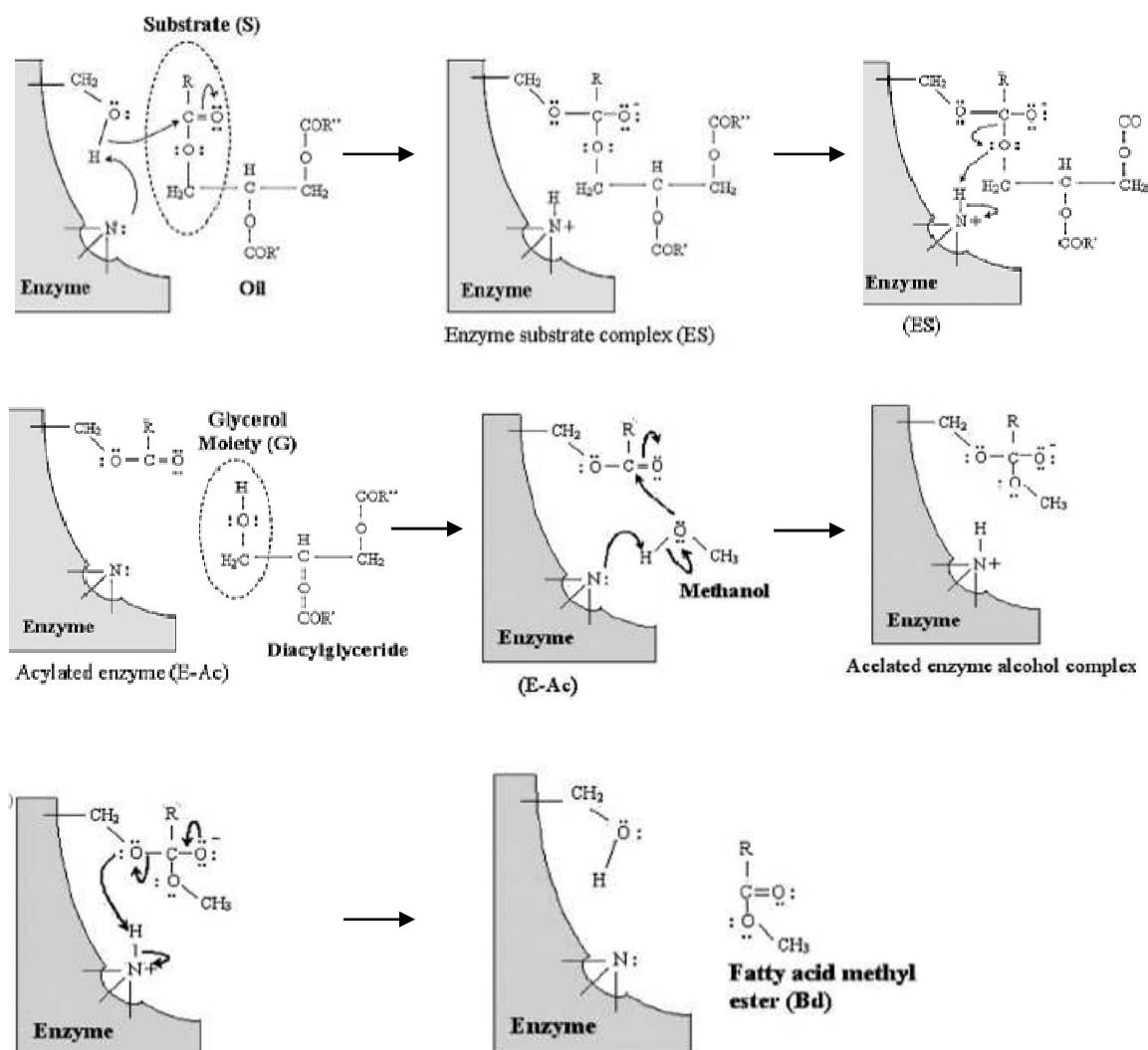


Figura 2.14 Mecanismo de produção de ésteres metílicos por acção enzimática (Al-Zuhair et al., 2007).

As enzimas podem ser usadas na sua forma livre (em solução) ou imobilizadas em suporte sólido. No entanto, nem todas podem ser sujeitas a imobilização pelo que, actualmente, o estudo do suporte mais adequado a cada enzima se encontra sob investigação.

À semelhança do que acontece nas resinas, a presença de água na reacção de transesterificação, catalisada por enzimas, é um factor importante. Por um lado a sua

presença é indesejável devido à hidrólise dos triglicerídeos, por outro, ela é necessária para interagir com os grupos hidrofílicos, localizados na superfície das enzimas, deixando os sítios activos mais “expostos” (Yang *et al.*, 2006). Assim, na catálise enzimática a presença de água é necessária, mas num teor controlado, pelas seguintes razões (Salis *et al.*, 2005):

- a água funciona como um “lubrificante”, mantendo a enzima na forma activa;
- promove a agregação das enzimas;
- elevados teores de água podem causar problemas difusivos;
- a água promove a hidrólise do triglicerídeo, diminuindo o rendimento da reacção.

Iso *et al.* (2001) avaliaram o efeito do teor em água na reacção de transesterificação, realizando ensaios onde foram adicionadas diversas quantidades de água (0 - 1% (m/m)) à mistura reaccional, na presença de metanol, a uma temperatura constante de 50°C e por um tempo reaccional de 30 minutos. Os resultados destes ensaios encontram-se representados na Figura 2.15.

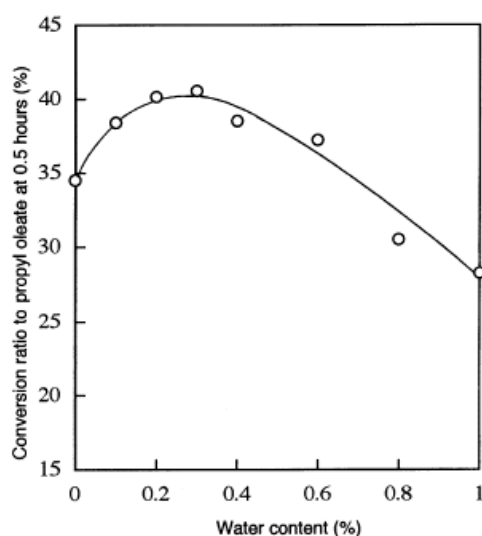


Figura 2.15 Efeito do teor em água na actividade da lipase *P. fluorescens* imobilizada, a 50°C (Iso *et al.*, 2001).

Pode-se observar que a actividade da enzima, e consequentemente, o rendimento da reacção, na presença de 0,3% (m/m) de água é cerca de 17% superior ao registado na ausência de água. A tolerância ao teor de água não é igual para todas as enzimas, sendo que algumas são capazes de catalisar as reacções num sistema com água e sem qualquer outro solvente (Kaieda *et al.*, 2001).

A reacção de transesterificação catalisada por enzimas apresenta como principal desvantagem, comparativamente aos catalisadores homogéneos, o facto de requerer um tempo de reacção mais longo para atingir o mesmo grau de conversão. Este incremento no tempo de reacção deve-se, principalmente, ao facto de as enzimas serem proteínas muito sensíveis a determinadas condições, como por exemplo, a temperatura.

Ao contrário dos catalisadores químicos, as enzimas são muito selectivas e catalisam as reacções em condições muito brandas, geralmente em soluções aquosas neutras, a temperatura e pressão próximas da ambiente (Neve *et al.*, 2006). Para temperaturas e pressões fora da sua gama de actuação, a actividade enzimática diminui, podendo mesmo ocorrer a completa inibição da enzima. Existem ainda outras limitações à catálise enzimática, como a agitação (não deve ser demasiado elevada para não provocar a inactivação da enzima) e o tipo álcool a usar no processo. A utilização de metanol como reagente na reacção de transesterificação carece do uso de um solvente orgânico que, de certa forma, “proteja” a enzima da toxicidade deste álcool. Quando se utiliza etanol, a presença do solvente é desnecessária, uma vez que este álcool, para a enzima, apresenta uma toxicidade bastante inferior à do metanol.

Até à data, foram testados vários solventes, com diferentes valores de coeficiente de partição¹, K_p . Nie *et al.* (2006) recomendam a utilização de um solvente orgânico com um valor de $\log K_p > 2$, caso contrário o solvente pode remover a água que rodeia a enzima, presente numa camada microaquosa, e desta forma perturbar a sua actividade. Os mesmos autores referem que o uso de um solvente não polar, como o hexano, é o mais indicado. Contudo, Halim e Kamaruddin (2008) referem que o rendimento da reacção de transesterificação é superior com solventes orgânicos hidrofílicos, como o tert-butanol e a acetona, do que com solventes orgânicos hidrofóbicos, como o heptano e o hexano. A Tabela 2.4 apresenta alguns dos solventes mais utilizados, bem como o respectivo $\log K_p$.

¹ Coeficiente de partição é dado pela razão entre a concentração da substância na fase orgânica e a concentração da substância na fase aquosa.

Tabela 2.4 Solventes mais utilizados na reacção de transesterificação e respectivo $\log K_p$ (Antczak *et al.*, 2009 e Nie *et al.*, 2006).

Solvente	$\log K_p$
acetona	-0,24
tert-butanol	0,85
éter de petróleo	~ 3
ciclohexano	3,1
n-hexano	3,5
n-heptano	4,0
isooctano	4,7

Como já foi referido, o solvente tem como principal função “proteger” a enzima da toxicidade do álcool. No entanto, neste caso, o solvente deverá funcionar como um agente emulsionante dos dois reagentes (metanol e óleo). Ao contrário da catálise homogénea e heterogénea, onde a mistura dos reagentes é feita, normalmente, por agitação magnética, a enzimática não pode ser sujeita a este tipo de agitação, sob pena de inactivação das enzimas. Assim, o solvente deverá ter capacidade de emulsionar os dois reagentes. Como estes são imiscíveis, pensa-se que o solvente deve ser moderadamente hidrofílico (e.g. tert-butanol), de forma a emulsionar o óleo, o metanol e o glicerol formado.

O glicerol é hidrofílico, insolúvel no óleo, e facilmente adsorvido pela superfície da lipase causando efeitos negativos na actividade desta, bem como na sua estabilidade operacional. Li *et al.* (2006) propuseram métodos de minimizar estes problemas, nomeadamente: adição de sílica gel à mistura reaccional, com objectivo de adsorver o glicerol, e/ou lavagem periódica da enzima com solventes orgânicos. De acordo com Antczak *et al.* (2009) a utilização de um solvente como o tert-butanol na reacção de transesterificação permite impedir a adsorção do glicerol na superfície da enzima.

A Figura 2.16 apresenta o efeito da quantidade de tert-butanol na reacção de transesterificação de um óleo sob as seguintes condições: razão molar metanol:óleo 4:1; 5% de Lipozyme TL IM (baseada na massa de óleo); 35°C; 130 rpm e tempo de reacção de 12h.

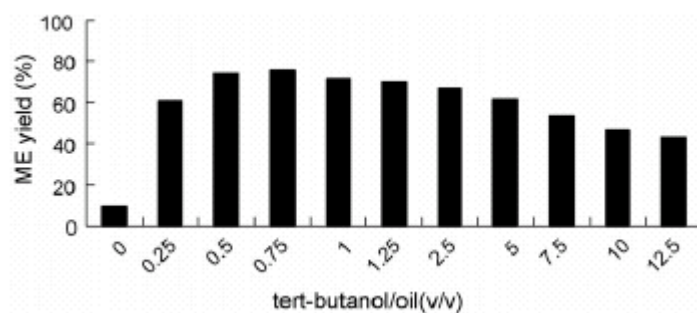


Figura 2.16 Efeito da quantidade de *tert*-butanol na reacção de transesterificação (Li *et al.*, 2006).

Verifica-se que, quando não se utiliza o referido solvente, a conversão em ésteres metílicos é bastante baixa (apenas 10%). Contudo, o rendimento da reacção decresce progressivamente quando a razão volumétrica *tert*-butanol:óleo ultrapassa a unidade. Tal facto pode ser devido ao efeito de diluição dos reagentes.

Em suma, na reacção de transesterificação com metanol e catalisador enzimático, a presença de um solvente pode ser necessária por três motivos: funcionar como um “agente de mistura” entre os reagentes, impedir que a superfície da enzima adsorva o glicerol formado ao longo da reacção e proteger a enzima da toxicidade do álcool.

Porém, existe ainda outro método que permite contornar o problema da toxicidade do álcool. Na catálise enzimática a razão molar metanol:óleo não deve ser superior a 1:1, de forma a evitar a já mencionada desnaturação da enzima (Nie *et al.*, 2006). No entanto, a estequiometria da reacção requer uma razão molar de 3:1, para que a reacção de transesterificação seja completa. Assim, é possível recorrer à adição do metanol por estágios, evitando tanto a desnaturação da enzima como a necessidade de solvente. Nie *et al.* (2006) realizaram estudos com vista a determinar o número adequado de adições, tendo chegado à conclusão que três estágios era suficiente. Neste caso, em cada estágio adicionava-se o metanol numa razão molar de 1:1, com um intervalo de tempo de 10 horas entre as adições. Estudos desenvolvidos por outros autores, como por exemplo Shimada *et al.* (2002), obtiveram resultados semelhantes.

Na bibliografia consultada (e.g. Lai *et al.*, 2005, Li *et al.*, 2006, Ferreira *et al.*, 2008), verifica-se que as enzimas comerciais mais usadas na produção de biodiesel são as pertencentes à família das Lipozyme® e Novozyme®.

A Figura 2.17 apresenta os resultados obtidos por Li *et al.* (2006), em ensaios que pretendiam avaliar a influência das quantidades de Lipozyme[®] TL IM (baseadas na massa de óleo) na conversão em ésteres. Os ensaios decorreram a: razão volumétrica tert-butanol:óleo 1:1; razão molar metanol:óleo 4:1; 35°C e 130 rpm.

Pela análise da referida figura verifica-se que as maiores conversões em ésteres metílicos são atingidas com a maior razão mássica de catalisador testada (20%).

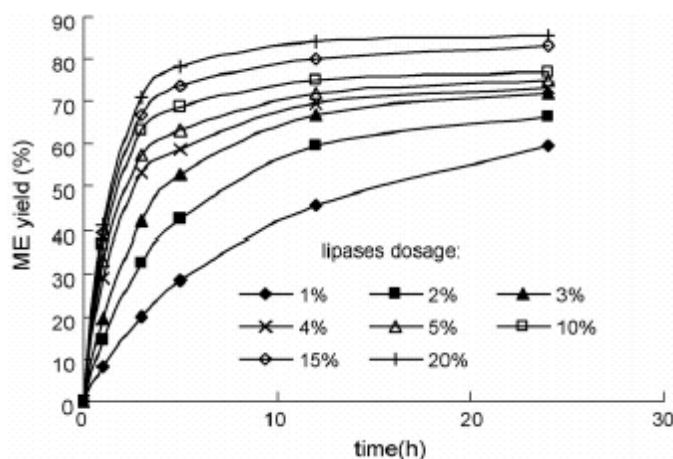


Figura 2.17 Efeito da razão mássica de Lipozyme[®] TL IM:óleo na reacção de transesterificação (Li *et al.*, 2006).

Em trabalhos de outros autores (Soumanou e Bornscheueur, 2003, Deng *et al.*, 2005, Halim e Kamaruddin, 2008 e Hernandez-Martin e Otero, 2007), utilizando esta e outras enzimas, verificou-se ser possível alcançar elevadas conversões, de triglicerídeos em ésteres, com menores massas de catalisador.

2.3.4 Temperatura

A temperatura é uma das variáveis mais importantes na reacção de transesterificação. Sabe-se que quanto maior for a temperatura mais rápida é a reacção, no entanto, existem determinados factores que condicionam o valor à qual se deve operar, como são exemplos o ponto de ebulição dos reagentes e a natureza do catalisador.

A Figura 2.18 apresenta os resultados obtidos por Leung e Guo (2006) nas seguintes condições: razão molar metanol:óleo de 7:1 e 1,1% m/m de NaOH (baseado na massa de óleo). É possível verificar que, a partir dos 60°C não existe um aumento do rendimento, nem uma diminuição do tempo de reacção.

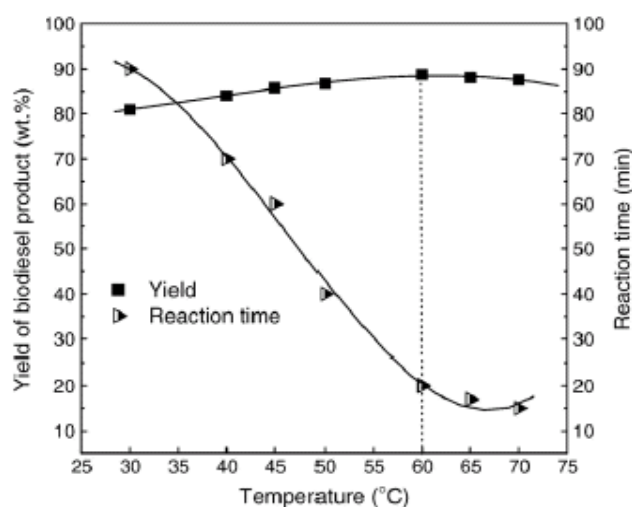


Figura 2.18 Efeito da temperatura no rendimento e no tempo de reacção da transesterificação de OAU (Leung e Guo, 2006).

Na catálise enzimática não é possível praticar valores tão elevados de temperatura sob pena da desactivação da enzima, recomendando-se como gama óptima 30-50°C (Fjerbaek *et al.*, 2009), dependendo da enzima utilizada.

2.3.5 Agitação

Para uma completa conversão dos triglicerídeos é necessário promover, maximizando, o contacto dos reagentes intervenientes, o que pode ser conseguido através, por exemplo, de agitação da mistura reaccional. Alcantara *et al.* (2000) realizam um estudo sobre a influência da velocidade de agitação na conversão da reacção de transesterificação do óleo de soja, a 60°C, utilizando o metanol e NaOH. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 2.19.

Verifica-se que a agitação mais intensa (600 rpm) reduz significativamente o tempo de reacção e permite alcançar uma conversão muito superior à conseguida no ensaio a 360rpm. Contudo, a eficiência de mistura que se consegue com uma determinada velocidade de agitação, depende do volume de solução. Assim, a figura anterior permite apenas comparar o efeito da velocidade de agitação referente ao mesmo volume de mistura reaccional. Para tornar este parâmetro independente das condições operacionais é necessário traduzi-lo por um número adimensional, como o é o caso do número de Reynolds.

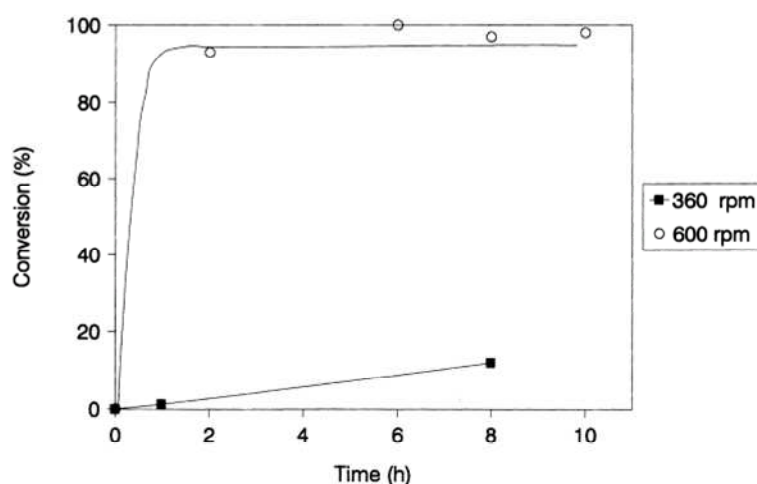


Figura 2.19 Efeito da intensidade de agitação na reacção de transesterificação de óleo de soja com metanol (Alcantara et al., 2000).

Na catálise enzimática é conveniente operar com velocidades de agitação baixas de forma a evitar a inactivação das lipases. Nestes casos é preferível substituir a agitação magnética pela orbital, sendo esta normalmente da ordem das 150 oscilações/minuto.

2.4 Conclusão

Pelo exposto ao longo deste capítulo é possível verificar que o processo de produção de biodiesel já foi alvo de inúmeros estudos. Os resultados apresentados evidenciam que é possível atingir elevadas conversões dos triglicerídeos em ésteres, desde que se adaptem as condições de operação ao catalisador utilizado. Actualmente os catalisadores homogéneos alcalinos são os mais usados nos processos de produção de biodiesel, devido ao facto de possibilitarem elevadas conversões, com tempos de reacção relativamente curtos. No entanto, neste tipo de catálise não é possível recuperar o catalisador, além de que se geram resíduos com características que dificultam a sua gestão. Outro factor a salientar prende-se com o facto de os OAU poderem conter elevados teores de ácidos gordos livres o que, caso se utilizem catalisadores homogéneos alcalinos, provocará uma diminuição do rendimento da reacção de transesterificação. Nos casos em que o óleo se apresente com elevado teor de ácidos gordos livres é preferível o uso de catalisadores heterogéneos ou enzimáticos, uma vez que estes não são influenciados negativamente pela presença dos referidos ácidos, muito pelo contrário, são uma opção vantajosa porque os conseguem esterificar.

A tabela seguinte compara o efeito de algumas variáveis na produção de biodiesel através de processos homogéneos (alcalinos e ácidos) e enzimáticos.

Tabela 2.5 *Comparação de diferentes tecnologias de produção de biodiesel. (Adaptado de Marchetti et al., 2007b).*

Variável	Catálise		
	Alcalina	Ácida	Enzimática
Temperatura de reacção (°C)	60-70	55-80	30-40
Efeito de ácidos gordos livres	Produtos saponificados	Ésteres metílicos	Ésteres
Presença de água	Indesejável	Indesejável	Desejável dentro de certos limites/teores
Rendimento em ésteres metílicos	Normal	Normal	Elevado
Recuperação do glicerol	Difícil	Difícil	Fácil
Purificação dos ésteres metílicos	Lavagens sucessivas	Lavagens sucessivas	Não é necessário
Custos de produção	Barato	Barato	Dispendioso

Actualmente os processos heterogéneos e enzimáticos têm sido alvo de muitos estudos, com o intuito de avaliar qual o rendimento máximo que permitem alcançar e sob que condições de operação. Contudo, este tipo de catálise apresenta duas grandes desvantagens, que se prendem com o custo do catalisador e o tempo de reacção requerido. Sob o ponto de vista industrial estes são aspectos muito importantes, pelo que ainda existe um longo caminho a percorrer até que estes catalisadores sejam implementados a esta escala.

O que se pode concluir do exposto neste capítulo é que todos os catalisadores apresentam vantagens, desvantagens e desempenhos que dependem das condições operacionais.

A optimização de um processo de produção de biodiesel requer o experimento de diversas condições operacionais de forma a, se possível, aliar as vantagens dos diversos catalisadores. Para a realização do referido estudo é vantajoso avaliar o desempenho dos diversos catalisadores disponíveis partindo da mesma matéria-prima.

3 Planificação experimental

3.1 Introdução

A diversidade e dispersão de informação relativa aos processos de produção de biodiesel torna difícil a comparação da performance dos vários catalisadores já estudados e com resultados publicados. Assim, para melhor avaliar de uma forma comparativa o seu desempenho na reacção de transesterificação, é fundamental efectuar um estudo que recaia sobre a mesma amostra e se conheçam e controlem os parâmetros operacionais, como por exemplo, a razão mássica de catalisador, razão molar álcool:óleo, temperatura, etc.

Com base na pesquisa bibliográfica apresentada no Capítulo 2, foi seleccionado o álcool e os catalisadores a estudar na reacção de transesterificação de uma amostra de óleo de amendoim usado, proveniente de uma das cantinas da Universidade de Aveiro. O planeamento experimental dos ensaios a realizar, testando diferentes condições operacionais, fundamentou-se nos resultados publicados, nos quais se atingiram maiores rendimentos da reacção.

Assim, neste capítulo, na secção 3.2, é apresentado o planeamento dos referidos ensaios, bem como os parâmetros de caracterização do OAU e biodiesel. Na secção 3.3 é apresentado o material e os métodos utilizados na avaliação do desempenho de vários catalisadores: homogéneos, heterogéneos e enzimáticos. Na secção 3.3.4 são apresentados os métodos usados no acompanhamento da cinética da reacção. Por fim são apresentadas algumas conclusões (vide secção 3.4).

3.2 Ensaios a realizar

Os catalisadores seleccionados para este trabalho encontram-se na tabela seguinte:

Tabela 3.1 Catalisadores homogéneos, heterogéneos e enzimáticos estudados.

Catalisador	Origem
Homogéneo	NaOH Pronolab
	KOH José M. Gomes dos Santos, LDA
Enzimas	Lipozyme [®] TL IM*
	Lipozyme [®] RM IM*
	Novozyme [®] 435*
Heterogéneos (Resinas)	Dowex [®] Monosphere 550A – OH Sigma Aldrich
	Amberlyst [®] 15

* Fornecida gratuitamente

Os catalisadores enzimáticos testados podem ser visualizados na Figura 3.1a e consistem em três enzimas imobilizadas: Lipozyme[®] TL IM (*Thermomyces lanuginosa*), Lipozyme[®] RM IM (*Rhizomucor miehei*) e Novozyme[®] 435 (*Candida antarctica*).

As resinas Dowex[®] Monosphere 550A - OH e a Amberlyst[®] 15 foram os catalisadores heterogéneos estudados neste trabalho. Na Figura 3.1b pode ver-se uma fotografia de ambas.

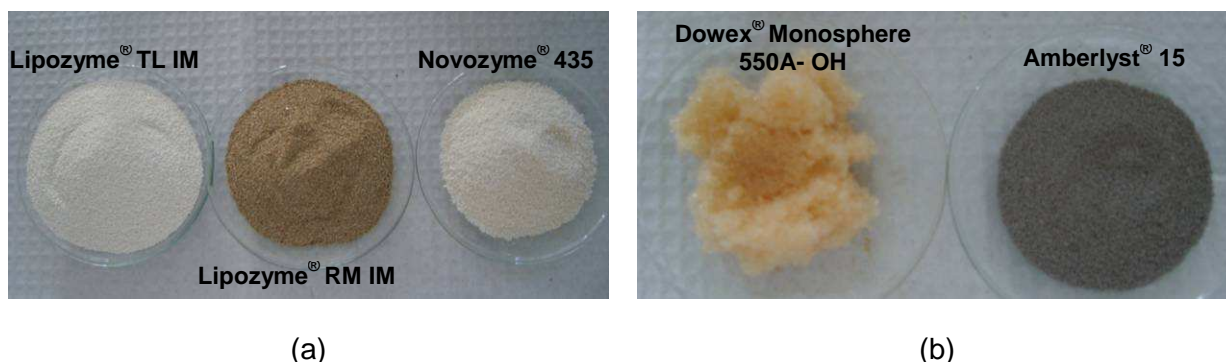


Figura 3.1 Amostras dos catalisadores estudados: (a) enzimáticos, (b) resinas.

A Dowex[®] Monosphere 550A - OH é uma resina básica, cuja composição, segundo a ficha técnica que a acompanha, é: benzeno, dietenil, polímero com etenilbenzeno e eteniletlenobenzeno, clorometilado, trimetilamina-quartenizada e hidróxido. A resina Amberlyst[®] 15 contém: etenilbenzenosulfónico e polímero ácido com dietenilbenzeno.

Neste estudo não se realizaram testes que visassem a optimização das condições de temperatura, agitação, massa de catalisador e razão molar metanol:óleo de cada

catalisador, pelo que o planeamento dos ensaios a realizar teve por base estudos já desenvolvidos por outros autores e que se encontram na bibliografia consultada, tendo em consideração, principalmente, o rendimento da reacção de transesterificação.

Dadas as condições operacionais deste trabalho, bem como da montagem experimental usada para a realização da reacção de transesterificação, foram introduzidas modificações aos testes de referência. Estas dizem respeito, essencialmente, ao álcool usado e à temperatura de operação.

O álcool seleccionado foi o metanol e optou-se por realizar todos os ensaios em reactor fechado, descontínuo, sem qualquer condensador acoplado. Nestas situações, não é recomendável operar a valores muito superiores ao ponto de ebulição do álcool (64,7°C), de forma a evitar o aumento excessivo da pressão de vapor no interior do reactor, ou mesmo a sua fuga nos momentos de amostragens. Isto porque, nestes momentos o reactor era aberto para a recolha de amostras de mistura reaccional. Os factores que levaram à escolha deste álcool (metanol) prenderam-se com a sua reactividade, pois é um álcool com um só átomo de carbono. Sendo este mais reactivo, requer uma menor razão molar álcool:OAU, bem como um menor tempo de reacção, diminuindo desta forma o consumo energético com vista à manutenção da temperatura e agitação. Outro factor tido em conta assentou na maior facilidade na separação das fases, e consequentemente, menor esforço na purificação dos produtos finais (biodiesel e glicerina). Apesar de actualmente o metanol ter origem maioritariamente em fontes não renováveis, é também possível produzi-lo a partir de fontes renováveis (como referido na secção 2.3.2).

Devido às especificidades dos diferentes catalisadores apresentados não é possível submetê-los às mesmas condições operacionais (vide secção 2.3.3), pelo que, para cada tipo de catalisador, tentou-se operar em condições próximas da óptima, tendo como critério o rendimento da reacção.

Os ensaios a realizar com os vários catalisadores encontram-se sumariados na Tabela 3.3, sendo que os objectivos inerentes a cada um deles são apresentados na Tabela 3.3. Pretendeu-se a avaliação dos seguintes parâmetros: razão mássica de catalisador, temperatura, razão molar metanol:OAU, tipo de solvente e modelo de adição do álcool. Após a realização dos referidos ensaios, procede-se à secagem do biodiesel obtido para posterior caracterização segundo alguns parâmetros (e.g. teor em ésteres, densidade, viscosidade).

No final, o ensaio identificado como óptimo, para cada família de catalisadores, é aquele cujo rendimento em ésteres e/ou do processo foi mais elevado, considerando ainda os resíduos gerados ao longo de cada um dos processos.

Tabela 3.2 Planificação dos ensaios a realizar.

Ensaio	Catalisador	Razão mássica catalisador:OAU (%)	Razão molar metanol:OAU	Temperatura (°C)	Outras observações
1	NaOH	1,1	7:1	60	
2		1,0	7:1	60	
3		0,8	7:1	60	
4		0,8	7:1	70	
5		1,0	10:1	60	
6	KOH	1,5	7:1	60	
7		1,0	7:1	60	
8		0,8	7:1	60	
9		0,8	10:1	60	
10		1,0	7:1	70	
11	Dowex® Monosphere 550A – OH	6	30:1	70	
12		10	30:1	70	
13	Amberlyst® 15	6	30:1	70	
14	Lipozyme® TL IM	10	4:1	40	Adição de metanol em quatro estágios, cada um com uma razão de metanol de 1:1, com intervalos de tempo de 12 horas.
15	Lipozyme® RM IM	10	4:1	40	
16	Novozyme® 435	10	4:1	40	
17	Novozyme® 435	10	4:1	40	Uso de solvente: tert-butanol.
18		10	4:1	40	Uso de solvente: n-hexano.

Tabela 3.3 *Objectivos que se pretendem atingir com a realização dos ensaios.*

Catalisador	Ensaio	Objectivo
Homogéneos	1, 2 e 3	Avaliar o efeito da razão mássica catalisador:OAU
	6, 7 e 8	
	3 e 4	Avaliar o efeito da temperatura
	7 e 10	
	2 e 5	Avaliar o efeito da razão molar metanol:OAU
	8 e 9	
	2 e 7	Avaliar o efeito da natureza do catalisador
	3 e 8	
Heterogéneos	11 e 13	Avaliar o efeito da natureza do catalisador
	11 e 12	Avaliar o efeito da massa de catalisador
Enzimáticos	14, 15 e 16	Avaliar o efeito da natureza do catalisador
	16, 17 e 18	Avaliar o efeito do método de operação (adição de metanol por estágios ou uso de um solvente)
	17 e 18	Avaliar o efeito da polaridade do solvente (polar ou apolar)

Em suma, com a realização destes ensaios pretende-se avaliar a influência dos vários parâmetros no rendimento e velocidade da reacção de transesterificação.

3.3 Material e métodos

O OAU seleccionado para o presente trabalho proveio de uma das cantinas da Universidade de Aveiro, cujo óleo vegetal original era de amendoim. Para que todos os ensaios fossem conduzidos a partir de uma mesma amostra, foi recolhida e armazenada uma amostra com cerca de 20 litros de OAU.

A componente experimental deste trabalho iniciou-se pela caracterização da amostra de OAU recolhida. Esta consistiu na determinação de diferentes parâmetros, tais como viscosidade, densidade, valor ácido, teor de água e massa molar. Os respectivos procedimentos experimentais encontram-se descritos na secção 3.3.1, onde também se encontram os procedimentos relativos à caracterização do biodiesel produzido em alguns ensaios.

Da amostra de OAU armazenada, foram sendo recolhidas as sub-amostras necessárias aos ensaios previstos na Tabela 3.2, sendo que todas foram submetidas a um igual pré-tratamento (vide secção 3.3.2).

A reacção de transesterificação foi seguida por dois métodos, dependendo da família de catalisador utilizada. Os procedimentos de cada um dos métodos são apresentados na secção 3.3.4.

Os produtos químicos utilizados neste trabalho foram: hidróxido de sódio em pastilhas (Pronolab, 48), hidróxido de potássio em pastilhas (José M. Gomes dos Santos, LDA, 215-181-13), metanol (Riedel-de-Haen, 8402), tert-butanol (Riedel-de-Haen, 24127), n-hexano (Normapur, 24-577.298), álcool isopropílico (José Manuel Vaz Pereira S.A., 10904), ácido nítrico (J. T. Baker, 6080), n-heptano (Lab-Scan, A35C11X), piridina (Panreac, 131457.1611), clorotrimetilsilano (Fluka, 92360), N,O-Bis(trimetilsilano)trifluoroacetamida (Panreac, 355588.1905), metil heptadecanoato (Fluka, 51633), éter de petróleo (destilado), acetona pura (Labsolve, 200-662-2) e fenolftaleína (Riedel-de-Haen, 33518).

No Anexo A são apresentados os dados de segurança de alguns dos produtos químicos apresentados, bem como dos catalisadores heterogéneos e enzimáticos.

3.3.1 Caracterização do OAU e biodiesel

Após a homogeneização da amostra de OAU procedeu-se à sua caracterização, com a determinação dos parâmetros: viscosidade, densidade, teor de humidade, valor ácido e massa molar.

3.3.1.1 Viscosidade

A viscosidade caracteriza-se pela resistência que um determinado fluido oferece ao escoamento. O valor desta propriedade do biodiesel produzido é de grande importância porque condiciona a sua empregabilidade. Um biodiesel com elevada viscosidade dificulta a injeção do combustível, aumentando o esforço do motor, danificando-o.

A reacção de transesterificação promove a redução da viscosidade do OAU através da conversão dos triglicerídeos em ésteres, com “remoção” do glicerol. De forma a avaliar a redução da viscosidade alcançada, neste trabalho procedeu-se à determinação deste parâmetro tanto para a amostra de OAU como para as diversas amostras de biodiesel.

A viscosidade foi determinada através de um viscosímetro “Cannon-Fenske” para fluidos transparentes com comprimento total de 250 mm. Como o OAU e o biodiesel apresentam valores de viscosidade muito diferentes foi necessário o uso de dois viscosímetros com gamas de aplicação diferentes:

- 20 - 100 mm²/s \pm 0,3% e $c = 0,10446$ (@40°C);
- 1,6 - 6,4 mm²/s \pm 0,3% e $c = 0,10505$ (@40°C).

O primeiro foi usado na determinação da viscosidade do OAU, e o segundo nas amostras de biodiesel. Ambos satisfazem os requisitos das normas ASTM D445, ASTM D446, IP 71, ISO 3104 e ISO 3105.

Para os dois casos, o procedimento desenvolvido foi o seguinte:

- i. Ajustar e manter a temperatura do banho termostático para 40°C;
- ii. Lavar o viscosímetro várias vezes com éter de petróleo, sendo a última lavagem com acetona;
- iii. Secar o viscosímetro, fazendo passar uma corrente de ar quente durante cerca de 2 minutos;
- iv. Encher o bolbo do viscosímetro e esperar que este atinja a temperatura do banho (aproximadamente 30 minutos);
- v. Com o auxílio de uma pompete elevar o fluido acima da 1ª marca (superior);
- vi. Retirar a pompete e deixar que o fluido flua livremente. Cronometrar o tempo que decorre desde o instante em que o fluido passa a 1ª marca até ao instante em que este atinge a 2ª marca (inferior);
- vii. Registar o tempo decorrido;
- viii. Repetir o ensaio por mais duas vezes.

O cálculo da viscosidade cinemática (em mm²/s) é dada por:

$$\nu = c \times t \quad (3.1)$$

Onde c é a constante do viscosímetro (mm²/s²) e t o tempo de escoamento (s).

Na Figura 3.2 apresenta-se o esquema da montagem utilizada na determinação da viscosidade.

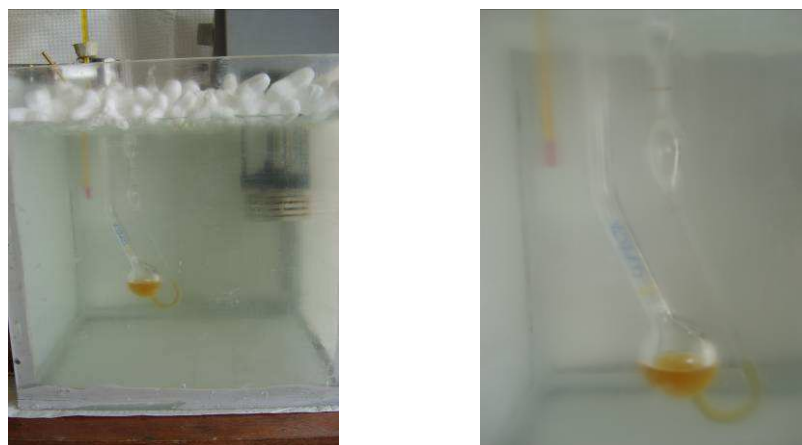


Figura 3.2 Fotografia do esquema de montagem usado na determinação da viscosidade.

3.3.1.2 Densidade

A densidade é uma propriedade física que relaciona a massa contida numa determinada unidade de volume. Este é um parâmetro importante tanto na caracterização do OAU como do biodiesel.

No caso particular do OAU, o conhecimento da sua densidade é um parâmetro fundamental para a posterior determinação do valor ácido.

Quanto ao biodiesel, a determinação da sua densidade é necessária com vista à caracterização do produto final e sua comparação com os limites (mínimo e máximo) impostos pela norma EN ISO 14214:2003, sendo que este parâmetro desempenha um papel importante na atomização do combustível. Também neste caso, o conhecimento do valor da densidade é necessário aquando a determinação do valor ácido do biodiesel.

A densidade do OAU foi determinada pelo uso de um picnómetro, adoptando o seguinte procedimento:

- i. Lavagem e secagem (em estufa) do picnómetro;
- ii. Deixar o picnómetro arrefecer no exsiccador;
- iii. Pesar o picnómetro e registar a massa ($\pm 0,0001$ g);
- iv. Encher o picnómetro com OAU até ao traço de referência;
- v. Registar a massa e a temperatura do óleo .

Posteriormente calcula-se o valor da densidade do OAU pela Equação 3.2.

$$\rho_{\text{OAU}} [\text{g/L}] = \frac{m_{\text{OAU}} [\text{g}]}{V_{\text{picnómetro}} [\text{L}]} \quad (3.2)$$

A correcção de temperatura, para o valor de referência de 15°C, é efectuada pela equação:

$$\rho_{15^{\circ}\text{C}} = \frac{\rho_{T(^{\circ}\text{C})}}{1 - 23 \times 10^{-6} (T - 15) - 2 \times 10^{-8} (T - 15)^2} \quad (3.3)$$

Onde ρ_T representa a densidade e T a temperatura (em °C) à qual foi efectuada a medição.

A equação anterior é a referida na norma ISO 3675:1998(E) – Anexo A, relativa à determinação da densidade de petróleo bruto e líquidos petrolíferos – método do hidrómetro (ou densímetro). Contudo, existem alguns factores que podem condicionar a aplicabilidade desta equação, nomeadamente o instrumento de medida que não foi um densímetro, mas sim um picnómetro e as constantes da fórmula de expansão térmica para o OAU, que podem não ser iguais às apresentadas na Equação 3.3.

O procedimento mais indicado para a correcção da densidade para temperatura de 15°C seria feita em dois passos:

1. Correcção da densidade à temperatura do ensaio para a temperatura de calibração do picnómetro. Para tal, seria necessário conhecer a constante de correcção deste instrumento;
2. Corrigir a densidade à temperatura de calibração do picnómetro (valor calculado no passo anterior), para a temperatura de 15°C, o que requer o conhecimento das constantes da fórmula de expansão térmica (vide Equação 3.3) do fluido em questão, ou o seu coeficiente de expansão térmica, α .

Para este último caso, a densidade, à temperatura de referência (15°C) pode ser determinada de acordo com a seguinte equação:

$$\rho_{\text{fluido}(15^{\circ}\text{C})} = \rho_{\text{fluido}(T)} + \alpha_{\text{fluido}} (T - 15) \quad (3.4)$$

Onde α representa o coeficiente de expansão térmica do fluido ($\text{kg.m}^3/\text{K}$), T a temperatura à qual o instrumento está calibrado e $\rho_{\text{fluido}(T)}$ a densidade correspondente.

Como neste trabalho se desconhecem as constantes e/ou o coeficiente de expansão térmica do OAU, utilizou-se a Equação 3.3, considerando que a aproximação efectuada não afecta o rigor dos resultados obtidos.

A determinação da densidade do biodiesel foi determinada usando um densímetro “Precision”, (sem termómetro acoplado, com um comprimento de 280 mm, com uma gama de medida compreendida entre 0,700 g/cm³ e 1,000 g/cm³ e graduação de 0,005 g/cm³).

O procedimento desenvolvido (adaptado da norma ISO 3675:1998) foi o seguinte:

- i. Transferir uma porção de amostra de biodiesel para uma proveta, sem grande agitação, de forma a evitar a formação de bolhas de ar;
- ii. Colocar a proveta com a amostra num local sem correntes de ar e onde a temperatura não varie mais do que 2°C durante o ensaio;
- iii. Agitar a amostra com um termómetro para homogeneizar a mistura. Registrar a temperatura e remover o termómetro;
- iv. Introduzir o densímetro sem tocar nas paredes da proveta;
- v. Deixar o densímetro atingir o equilíbrio. Mergulhar o densímetro 1 ou 2 milímetros e deixar alcançar o equilíbrio novamente;
- vi. Ler e registar o valor lido na escala do densímetro;
- vii. Retirar o densímetro e agitar novamente a amostra com o termómetro, de forma a verificar se houve variação da temperatura entre o início e o fim do ensaio;
- viii. Lavar o densímetro e termómetro com éter de petróleo e posteriormente com acetona;
- ix. Realizar mais duas medições;
- x. Corrigir o valor da densidade para os 15°C.

Como o densímetro usado nas determinações estava calibrado a 20°C, a correcção da temperatura faz-se através da Equação 3.3. Onde T é temperatura à qual o densímetro foi calibrado e que coincide com a temperatura de realização da determinação da densidade, neste caso 20°C.

3.3.1.3 Teor de humidade

O teor de humidade é uma variável importante não só na caracterização do OAU, como do biodiesel. Contudo, neste trabalho, esta foi apenas determinada para o OAU e teve como objectivo avaliar a necessidade de o desidratar ou não, antes da reacção de transesterificação.

Este parâmetro foi determinado por gravimetria, procedendo da seguinte forma:

- i. Determinar a massa de um copo de vidro previamente desidratado e reservado no exsiccador;
- ii. Colocar uma amostra de OAU no copo e voltar a pesar;
- iii. Colocar a amostra na estufa a 105°C durante 2 horas;
- iv. Retirar da estufa, deixar arrefecer no exsiccador e voltar a pesar;
- v. Colocar de novo na estufa por mais 2 horas;
- vi. Repetir o procedimento até que a massa se mantenha constante entre as sucessivas pesagens.

O teor de humidade ou fracção mássica de humidade (w_w) do OAU em base tal e qual (btq) é dada por:

$$w_{w,OAU}[\text{kg H}_2\text{O/kg OAU btq}] = \frac{m_{\text{copo+OAU}} - m_{\text{copo+OAU após estufa}}}{m_{\text{copo+OAU}} - m_{\text{copo}}} \quad (3.5)$$

3.3.1.4 Valor ácido

O valor ácido traduz-se na quantidade de KOH necessária para neutralizar 1 grama de amostra, e é uma variável importante na caracterização do OAU e do biodiesel. Relativamente ao OAU, o valor ácido permite quantificar o teor de ácidos gordos livres, que é importante conhecer antes de se processar a reacção de transesterificação. Ou seja, este valor é necessário conhecer independentemente do tipo de catálise, mas por diferentes razões: (i) na catálise homogénea alcalina - para determinar a quantidade de catalisador necessária à sua neutralização; (ii) na catálise heterogénea e enzimática - no sentido de determinar a quantidade de metanol necessária à reacção de esterificação (vide secção 2.3.1).

A determinação do valor ácido do biodiesel tem como objectivo a comparação com o valor máximo estabelecido na norma EN ISO 14214:2003. Este parâmetro avalia a propensão do combustível para o envelhecimento, traduzindo-se este na deposição de partículas sob os sistemas de distribuição de combustível.

O procedimento seguido para a determinação do valor ácido foi o seguinte:

- i. Dissolver 1 mL de OAU (ou biodiesel) em 10 mL de álcool isopropílico, aquecendo ligeiramente;
- ii. Titular com solução aquosa de NaOH 0,1% (m/m), usando fenolftaleína como indicador, até a cor carmim permanecer durante pelos menos 15 segundos;
- iii. Registar o volume de titulante gasto.

O valor ácido calcula-se pela seguinte equação:

$$\text{Valor ácido} \left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} \right] = \frac{V_{\text{NaOH gasto}} [\text{mL}] \times C_{\text{NaOH}} [\%]}{\rho_{\text{amostra}} [\text{g/L}]} \times 1,4 \times 10^6 \quad (3.6)$$

Sendo que a amostra pode ser OAU ou biodiesel.

3.3.1.5 Massa molar

A massa molar do OAU é um parâmetro cuja determinação é fundamental, uma vez que é necessária no cálculo da quantidade de metanol a adicionar ao sistema reaccional.

O OAU, como referido na secção 2.3.1, é constituído essencialmente por mono, di e triglicerídeos e ácidos gordos livres. Neste trabalho considera-se que todos os glicerídeos se encontram sob a forma de triglicerídeos. Para a determinação da sua massa molar procedeu-se a uma reacção de transesterificação e posterior purificação do biodiesel resultante de forma a obter uma amostra o mais pura possível. Após a referida purificação (lavagem e secagem) procedeu-se a sua caracterização por cromatografia gasosa (CG) de forma a identificar os ésteres formados. O cromatógrafo usado foi um Varian 3800 CGFID, cujas características serão posteriormente apresentadas na secção 3.3.4.2.

Após a identificação dos ésteres presentes na mistura e respectiva fracção mássica, procedeu-se à determinação da sua fórmula empírica média.

Para tal, calculou-se a fracção mássica dos elementos j , correspondentes a C (carbono), H (hidrogénio) e O (oxigénio) através da seguinte expressão:

$$w_{j,bs} \left[\frac{\text{kg elemento } j}{\text{kg OAU}} \right] = \frac{\sum (w_{i,bs} \times w_{ji})}{\sum w_{i,bs}} \quad (3.7)$$

Onde $w_{i,bs}$ representa a fracção mássica (em base seca – bs) de cada um dos ésteres detectados por CG e w_{ji} representa a fracção mássica do elemento j em cada um dos ésteres, sendo dada pela Equação 3.8.

$$w_{ji} \left[\frac{\text{kg elemento } j}{\text{kg éster } i} \right] = \frac{\text{n.º átomos do elemento } j \times M_j}{M_i} \quad (3.8)$$

Na equação anterior, M representa a massa molar. A fórmula empírica geral da mistura de ésteres é então dada por $C_xH_yO_z$, onde:

$$x = \frac{\left(\frac{w_{C,bs}}{12} \right)}{\text{mínimo} \left(\frac{w_{C,bs}}{12}; \frac{w_{H,bs}}{1}; \frac{w_{O,bs}}{16} \right)} \times 2 \quad (3.9)$$

$$y = \frac{\left(\frac{w_{H,bs}}{1} \right)}{\text{mínimo} \left(\frac{w_{C,bs}}{12}; \frac{w_{H,bs}}{1}; \frac{w_{O,bs}}{16} \right)} \times 2 \quad (3.10)$$

$$z = \frac{\left(\frac{w_{O,bs}}{16} \right)}{\text{mínimo} \left(\frac{w_{C,bs}}{12}; \frac{w_{H,bs}}{1}; \frac{w_{O,bs}}{16} \right)} \times 2 \quad (3.11)$$

A partir desta fórmula empírica é possível determinar a fórmula empírica dos triglicerídeos, sabendo que são necessários três ésteres e um glicerol para formar um triglicerídeo. Para tal, retira-se a cada éster um grupo metilo (CH_3) e adiciona-se a cadeia correspondente ao glicerol. Deste procedimento resultam as equações 3.11, 3.12 e 3.13, e a fórmula empírica média dos triglicerídeos é dada por $C_{xx}H_{yy}O_{zz}$, onde:

$$xx = (3 \times x) \quad (3.12)$$

$$yy = (3 \times y) - 4 \quad (3.13)$$

$$zz = (3 \times z) \quad (3.14)$$

Contudo, o OAU além de conter triglicerídeos é ainda constituído por ácidos gordos livres. Para a determinação da sua massa molar seria necessário proceder à sua identificação por cromatografia. No entanto, a sua presença apenas tem relevância directa no consumo de reagentes aquando a catálise enzimática e heterogénea devido à reacção de esterificação (vide Figura 2.3), uma vez que é importante a sua contabilização para a determinação do número de moles de álcool consumidas nesta reacção. Na catálise homogénea alcalina, como apenas os triglicerídeos reagem com o metanol não é necessário considerar os ácidos gordos livres (no “consumo” de metanol).

Neste trabalho, uma vez que o valor ácido não é elevado (como será posteriormente apresentado na secção 4.2.4) não se procedeu à determinação da massa molar dos ácidos gordos livres, tendo-se assumido que a massa molar dos triglicerídeos corresponde à massa molar média do OAU.

Aquando a realização dos ensaios utilizando resinas e enzimas a necessidade de metanol para a reacção de esterificação foi tida em consideração e determinada através do valor ácido do OAU.

3.3.1.6 *Teor em ésteres*

A determinação do teor em ésteres é fundamental na caracterização do biodiesel, uma vez que quantifica a matéria efectivamente combustível (ésteres) e a pureza da mistura. A sua determinação seguiu o mesmo procedimento do método de acompanhamento da reacção aquando a utilização de catalisadores heterogéneos e enzimáticos. Este procedimento será apresentado posteriormente na secção 3.3.4.2. As características do cromatógrafo usado são também descritas na referida secção.

O procedimento seguido na preparação da amostra a injectar no CG, bem como os cálculos posteriores foram baseados no procedimento proposto pela norma EN 14103:2003.

3.3.1.7 *Valor de iodo*

O valor de iodo é um parâmetro que permite medir o grau de (in)saturação de um combustível, e como tal, a sua propensão para a oxidação. Um elevado valor de iodo, ou seja, de ligações duplas e triplas, provoca o envelhecimento do combustível e consequentemente a formação de depósitos. Por esta razão, este parâmetro é apenas calculado para o biodiesel.

O valor de iodo pode ser determinado a partir do conhecimento do perfil em ésteres obtido por CG, uma vez que este permite a determinação da composição em massa dos ésteres metílicos. Multiplicando a referida percentagem por um factor f_i (relativo a cada éster, vide Tabela 3.4) é possível determinar o valor de iodo da amostra.

Este é calculado pela equação seguinte:

$$\text{Valor de iodo} = \sum f_i \times \text{percentagem m/m do componente } i \quad (3.15)$$

Tabela 3.4 Factores f_i de alguns éteres metílicos (EN ISO 14214:2003, Anexo B).

Ésteres metílicos	Factor f_i
Ésteres saturados (Cxx:0)	0,000
Metil palmoleato (C16:1)	0,950
Metil oleato (C18:1)	0,860
Metil lineoleato (C18:2)	1,732
Metil linoleato (C18:3)	2,616
Metil eicosenoato (C20:1)	0,785

Pela tabela anterior verifica-se que apenas os compostos insaturados contribuem para o valor de iodo, sendo o composto mais insaturado (C18:3) o que apresenta maior contribuição.

3.3.1.8 Teor em sódio

A presença de sódio no biodiesel é responsável pela ocorrência de diversos fenómenos que se podem traduzir em formação de sabões (na presença de pequenas quantidades de óleo e água) e corrosão. A sua presença no biodiesel avalia directamente o processo de lavagem. Caso a lavagem seja eficaz, o teor em sódio no biodiesel não deverá exceder o limite imposto pela norma EN ISO 14214:2003, de 5 mg Na/kg biodiesel.

Neste trabalho, este parâmetro foi determinado por espectrometria (emissão atómica), após a pirólise de uma amostra de biodiesel. O procedimento desenvolvido foi o seguinte (adaptado de Oliveira *et al.*, 2007):

- Preparação de padrões, na gama 0,0 mg Na/L a 1,0 mg Na/L, partindo de uma solução intermédia de concentração 10 mg Na/L, utilizando ácido nítrico 1% (v/v) como solvente;
- Pirólise de 0,5 g de biodiesel em mufla (com corrente de azoto), programada para operar 1 hora a 250°C e 4 horas a 600°C, de forma a reduzir o material a cinzas;
- Dissolução do material pirolisado com solução de ácido nítrico 1% (v/v), até um volume de 25 mL.
- Medição da emissão dos padrões e amostras por espectrofotometria de emissão atómica, a um comprimento de onda de 589 nm.

Este procedimento é aplicado ao biodiesel obtido por catálise homogénea com NaOH (ensaios 1 a 5).

3.3.1.9 Teor em potássio

À semelhança do apresentado na secção anterior para o sódio, a presença de potássio em quantidades superiores à referida pela norma EN ISO 14214:2003 pode acarretar problemas de saponificação e corrosão. A determinação do teor de potássio foi realizada para os ensaios 6 a 10, onde o biodiesel foi produzido por catálise com KOH. O procedimento seguido neste caso foi igual ao apresentado na secção anterior, relativo à determinação do teor de sódio.

3.3.2 Pré-tratamento do OAU

O pré-tratamento do OAU é um passo de grande importância, que condiciona fortemente o rendimento da reacção de transesterificação. Normalmente, compreende todas ou algumas das etapas: filtração, neutralização (de ácidos gordos livres) e redução do teor de humidade.

A filtração tem como objectivo a remoção de sólidos suspensos – contaminantes – e pode ser prescindível se os sólidos sedimentarem com o repouso da amostra, como foi o caso da usada neste trabalho.

Relativamente ao valor ácido da amostra de OAU, uma vez que este não foi elevado, não se procedeu à neutralização da mesma antes de a submeter à reacção de transesterificação. De acordo com Felizardo *et al.* (2006), o referido pré-tratamento deve ser efectuado quando o valor ácido for superior a 2 mg KOH/g OAU o que, como se verá posteriormente, não é o caso do OAU utilizado neste trabalho. Contudo, na catálise homogénea alcalina foi usado um excesso de catalisador de forma a garantir a sua neutralização.

A redução do teor de humidade do OAU conseguiu-se levando sub-amostras de OAU à estufa (a 105°C) durante cerca de 6 horas.

Em suma, neste trabalho o pré-tratamento do OAU resumiu-se à etapa de redução do teor de humidade.

3.3.3 Reacção de transesterificação

O rendimento da reacção de transesterificação depende da natureza do óleo (virgem ou usado), da razão molar álcool:óleo e da razão mássica de catalisador:óleo. Para estabelecer os valores destas variáveis é necessário o conhecimento prévio da densidade e da massa molar do óleo. No que diz respeito à massa de catalisador a adicionar ao sistema reaccional, esta é dada de acordo com a Equação 3.16.

$$m_{\text{catalisador}} [\text{g}] = \frac{m_{\text{OAU}} [\text{g}] \times \text{razão mássica de catalisador} [\%]}{100} \quad (3.16)$$

Uma vez que a massa de OAU foi determinada directamente por gravimetria, torna-se fácil determinar o volume utilizado no respectivo ensaio, bastando para tal conhecer a sua densidade. O conhecimento do volume de OAU é especialmente importante na catálise enzimática sob condições que carecem da utilização de um solvente (expresso em % v/v, em relação ao volume de OAU).

Os materiais usados para desenvolver a reacção de transesterificação, segundo as várias condições de operação, foram:

- Agitador mecânico
- Ampola de decantação
- Erlenmeyer (1L)
- Estufa
- Evaporador rotativo
- Frascos de vidro (500 mL)
- Isolamento térmico
- Magnetes
- Placa de agitação orbital
- Placas de aquecimento
- Termómetros
- Outro material diverso

O controlo da temperatura, para a catálise homogénea alcalina e heterogénea foi manual, por meio de leitura do valor no termómetro acoplado à tampa do reactor. Por esta razão, não foram usadas as tampas originais dos frascos (reactor). Aquando a catálise enzimática, dadas as especificidades da mesma, a reacção foi mantida num sistema climatizado (estufa), à temperatura pré-estabelecida para a realização dos ensaios.

3.3.3.1 *Catálise homogénea*

A reacção de transesterificação foi conduzida em recipientes fechados. Inicialmente foram colocados 200 g de OAU pré-tratado (seco) num frasco – série “a”. Este foi posteriormente transferido para uma placa de aquecimento e “encamisado” com um isolamento térmico, de modo a manter a temperatura uniforme em toda a mistura reaccional. Para favorecer a homogeneização da temperatura do OAU, iniciou-se a agitação. Quando este se encontrava à temperatura pretendida do ensaio, adicionou-se a mistura de metanol e catalisador (metóxido de sódio ou de potássio), tendo em consideração as razões molares e mássicas necessárias.

De seguida fechou-se o frasco (tampa com termómetro acoplado) e iniciou-se a contabilização do tempo de reacção. Decorrido o tempo de reacção pré-estabelecido (2 horas) a mistura foi transferida para uma ampola de decantação onde foi deixada a repousar até que fosse possível visualizar duas fases distintas: mistura rica em ésteres metílicos (superior) e glicerina (inferior). Após a separação das fases, cada uma delas foi levada ao evaporador rotativo a fim de recuperar o excesso de metanol inicialmente usado. Em simultâneo com esta série, para o mesmo ensaio, foi realizada uma outra – série “b” – com uma maior massa de OAU de onde foram feitas amostragens periódicas de forma a acompanhar a cinética da reacção. Nesta série o procedimento foi o mesmo do adoptado para a série “a”, à excepção da abertura periódica do reactor, para amostragens.

Foi necessária a realização de duas séries em paralelo, nas mesmas condições, porque o método escolhido para acompanhar a reacção carecia que o volume das amostras fossem consideráveis, quando comparados com o volume da mistura reaccional.

A série “a”, sem qualquer amostragem, permite que no final se obtenha uma amostra suficiente para as várias análises. A indisponibilidade de reactores (frascos) com maior capacidade não permitiu a realização de uma única série com um maior volume. Por outro lado, caso fosse possível, o aumento do volume iria acarretar problemas relacionados com a homogeneização da mistura reaccional. Para avaliar possíveis diferenças no rendimento entre as duas séries (a e b), no final, duas destas amostras foram analisadas por cromatografia gasosa.

A lavagem do biodiesel (fase superior, menos densa) foi feita adicionando sucessivamente um volume de água destilada quente (a 50°C), correspondente a cerca de 50% do volume de biodiesel. Em cada lavagem o biodiesel foi transferido para um copo onde, após a adição da água, foi agitado vigorosamente por meio de um agitador mecânico de haste. A mistura resultante foi deixada a repousar numa ampola. Após a separação das duas fases, a fase mais densa (contendo resíduos de glicerina, sabões e restos de catalisador) foi descartada (vide Anexo B relativo ao destino dos resíduos produzidos neste trabalho). O processo foi repetido até que a fase mais densa se apresentasse límpida e com pH semelhante ao da água usada para lavagem.

Após a lavagem, o biodiesel resultante foi seco em estufa e armazenado em recipientes fechados e escuros.

Todo o procedimento experimental descrito nesta secção encontra-se esquematizado na Figura 3.3.

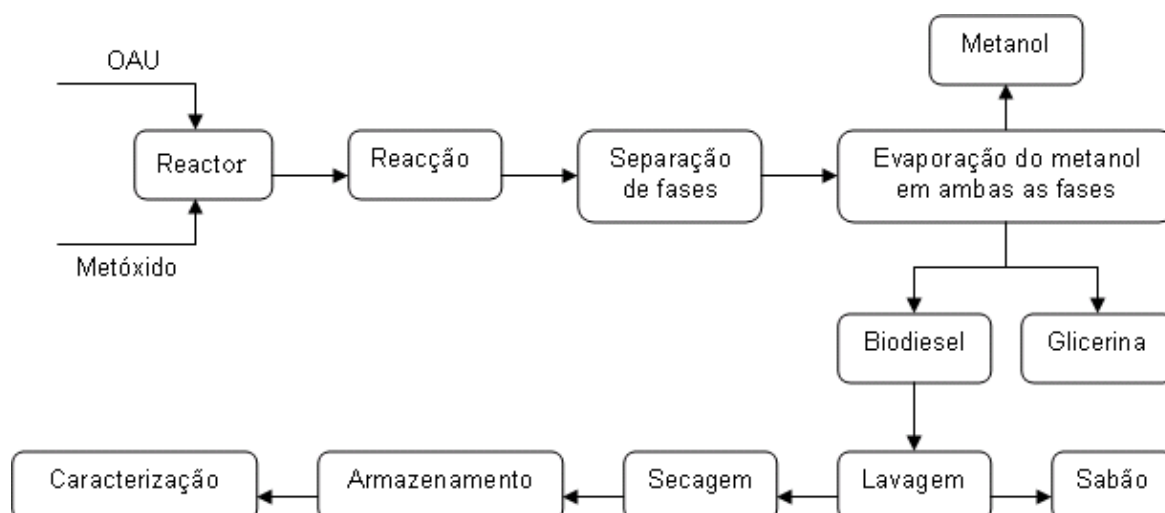


Figura 3.3 Esquema do procedimento experimental na catálise homogénea.

As amostras que apresentaram sinais de maior rendimento (maior razão volumétrica de glicerina) foram caracterizadas quanto ao teor em ésteres. A caracterização segundo outros parâmetros (e.g., densidade, viscosidade, etc.) foi realizada para todas as amostras.

3.3.3.2 Catálise heterogénea

Aquando a utilização de catalisadores heterogéneos (resinas), a reacção de transesterificação foi igualmente processada em recipientes fechados, sob uma placa de aquecimento com agitação magnética, onde se procedeu à mistura de 150 g de OAU, metanol e catalisador, segundo as condições previamente definidas para cada ensaio.

Como neste tipo de catálise, assim como na enzimática, ocorre a conversão dos ácidos gordos livres em ésteres metílicos, é necessário contabilizar o metanol que é consumido nesta reacção. Este foi calculado a partir do valor ácido do OAU, sabendo o número de moles de NaOH gastas para neutralizar 1 mL de OAU. O número de moles de ácidos gordos livres é igual ao número de moles de NaOH gastas na sua neutralização, sendo por sua vez igual ao número de moles de metanol usadas na esterificação dos referidos ácidos (estequiometria da reacção de 1:1, vide Figura 2.3). Em termos de volume, de acordo com a Equação 3.17, será:

$$V_{\text{metanol}} [\text{mL}] = \frac{n_{\text{Metanol}} [\text{mol}] \times M_{\text{Metanol}} [\text{g/mol}]}{\rho_{\text{Metanol}} [\text{g/L}]} \times 1000 [\text{mL/L}] \quad (3.17)$$

Os valores da densidade do OAU e o número de moles de ácidos gordos livres encontram-se apresentados na secção 4.2.2 e 4.2.4 respectivamente.

Neste caso, devido ao baixo valor ácido do OAU, o valor anterior é praticamente insignificante. No entanto, nos casos em que o OAU apresente um valor ácido elevado é necessário ter este parâmetro em consideração. Neste trabalho, o volume de metanol adicionado correspondeu à soma deste valor (0,15 mL) com o requerido para satisfazer a razão molar metanol:OAU apresentada na Tabela 3.2. Contudo, neste estudo, não se justificava a consideração da reacção de esterificação, uma vez que o valor ácido é bastante baixo e o metanol foi sempre usado em quantidade superior à estequiometria da reacção de transesterificação.

Após a mistura dos reagentes e do catalisador, iniciou-se a contabilização do tempo de reacção. Com vista a acompanhar a extensão da reacção retiraram-se amostras, às 12, 24, 48 e 72 horas de tempo reaccional. Estas foram posteriormente filtradas, derivatizadas, armazenadas no congelador e (mais tarde) analisadas por CG.

A derivatização química de amostras tem como objectivo principal converter um conjunto de compostos em derivados susceptíveis de serem adequadamente analisados por uma dada técnica. A técnica consiste em substituir ou inserir determinados grupos de compostos da amostra para aumentar a sensibilidade da técnica de análise, facilitar a identificação de compostos ou ainda para prevenir a degradação da amostra ou da própria coluna cromatográfica. A derivatização por sililação é um procedimento que provoca a substituição do hidrogénio presente no grupo ácido dos ácidos gordos livres, bem como o do álcool (presente no grupo OH), por um grupo silano. Desta forma garante-se que, por um lado, a reacção é interrompida após as amostragens, e por outro, que os ácidos e álcoois presentes na amostra não ficam adsorvidos à coluna do cromatógrafo. O procedimento de sililação da amostra será posteriormente apresentado na secção 3.3.4.2.

No final da reacção foi retirada uma última amostra, sendo o restante catalisador recuperado da mistura final por filtração. A mistura final foi levada ao evaporador rotativo a fim de extrair o metanol em excesso. Posteriormente o biodiesel resultante foi levado à estufa durante cerca de 6 horas, a 105°C. No final procedeu-se ao seu armazenamento em recipientes fechados e escuros, para posterior caracterização.

A Figura 3.4 esquematiza o procedimento adoptado neste tipo de catálise.

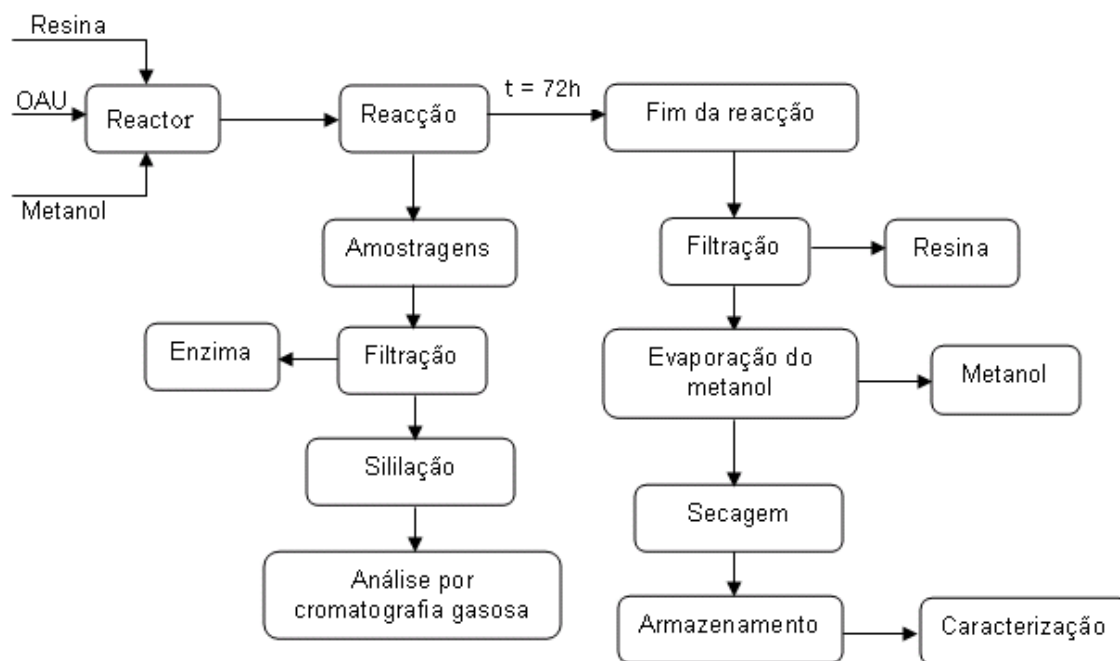


Figura 3.4 Esquema do procedimento experimental na catálise heterogénea.

3.3.3.3 Catálise enzimática

Procedeu-se à mistura de 150 g de OAU e enzima, de acordo com as condições especificadas na Tabela 3.2. O recipiente utilizado para a realização destes ensaios foi um Erlenmeyer de 1 L de forma a que superfície de contacto entre as enzimas e os reagentes fosse maximizada. Para que a agitação não afectasse a integridade física das enzimas, recorreu-se a uma placa de agitação orbital colocada dentro de uma estufa a temperatura constante. A mistura reaccional permaneceu nestas condições durante 48 horas. À semelhança do que aconteceu na catálise heterogénea, também neste caso se contabilizou o metanol necessário à reacção de esterificação dos ácidos gordos livres.

Na catálise enzimática adoptaram-se dois métodos distintos:

1. No primeiro recorreu-se à adição do metanol por quatro estágios (cada um com uma razão molar metanol:OAU de 1:1), às: 0, 12, 24 e 36 horas de tempo reaccional.

As amostragens foram realizadas às 12, 24, 36 e 48 horas (antes da adição de metanol, para o caso das três primeiras amostragens). As amostras foram posteriormente derivatizadas por sililação (vide procedimento na secção 3.3.4.2) e preservadas no congelador até à realização da análise por CG.

O esquema seguinte ilustra as principais etapas realizadas.

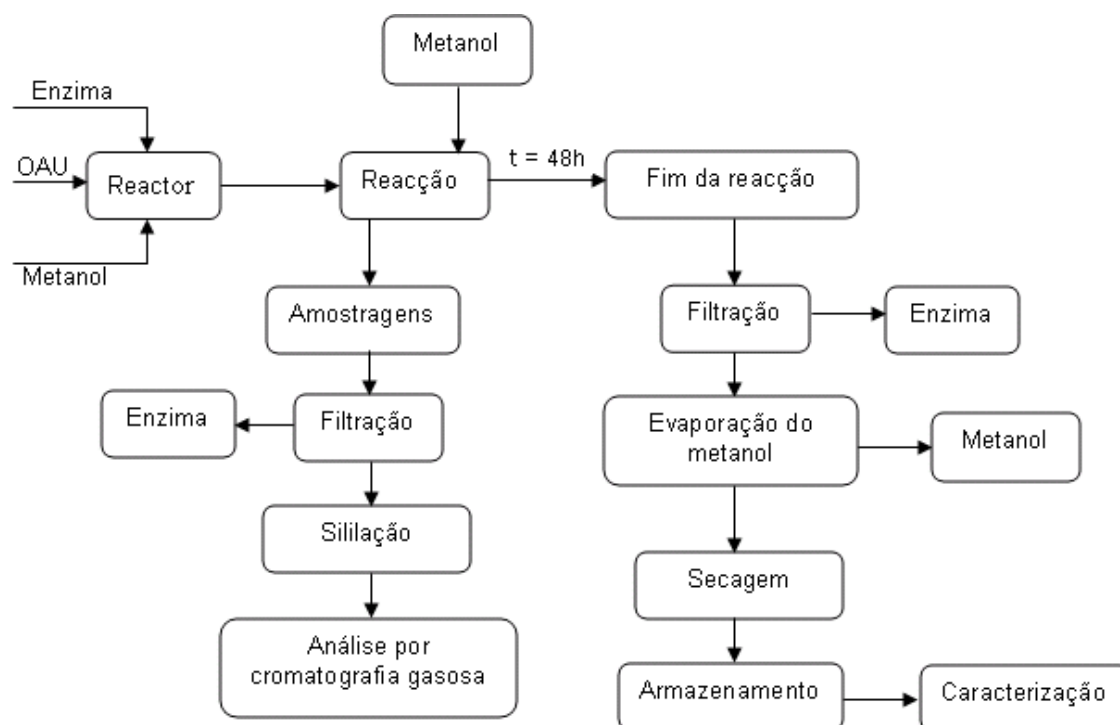


Figura 3.5 Esquema do procedimento experimental na catálise enzimática num sistema de adição de metanol por estágios (“solvent-free system”).

- O segundo método prescinde da adição de metanol por estágios, tendo-se adoptado um método alternativo: adição de um solvente à mistura reaccional. Aquando a aplicação do referido método, a reacção de transesterificação iniciou-se com a adição da mistura de metanol (volume total usado no ensaio) e solvente ao óleo. Procedeu-se à agitação da mistura e de seguida, adicionou-se o catalisador. As amostragens foram realizadas de 12 em 12 horas, de igual forma ao referido aquando a adição de metanol por estágios. Também neste caso as amostras recolhidas foram submetidas a derivatização por sililação.

Em ambos os métodos, a amostra retirada às 48 horas de reacção foi a usada para avaliar a conversão final da reacção. O catalisador foi recuperado da mistura reaccional por filtração. Esta, por sua vez, foi levada ao evaporador rotativo para recuperação do solvente e/ou metanol em excesso. O catalisador recuperado foi regenerado por meio de lavagem com n-hexano e acondicionado num recipiente, para reutilização.

Após a secagem do biodiesel, este foi armazenado em recipientes fechados e escuros para posterior caracterização. A figura seguinte ilustra as principais etapas envolvidas neste processo.

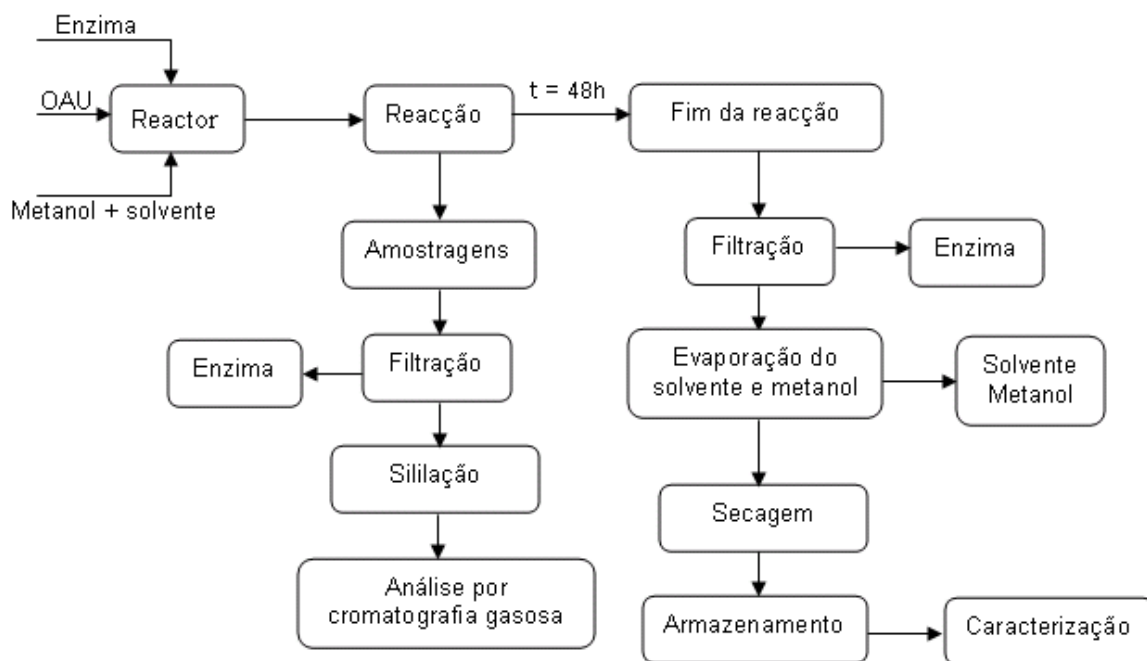


Figura 3.6 Esquema do procedimento experimental na catálise enzimática num sistema de adição de solvente.

Como forma de evitar a degradação do biodiesel por hidrólise, procedeu-se à secagem do produto final.

3.3.4 Acompanhamento da extensão da reacção

O acompanhamento da reacção foi realizado por dois métodos, dependendo do tipo de catalisador usado.

3.3.4.1 Método qualitativo baseado na percentagem de glicerina

Na catálise homogénea, devido a limitações económicas, o método utilizado para acompanhar a cinética da reacção de transesterificação, foi um método simples e qualitativo – Método AR. Contudo, sabia-se *a priori* que o acompanhamento da reacção por cromatografia gasosa seria o mais indicado, porque permite uma análise quantitativa. O método aqui usado baseia-se na percentagem volumétrica de um dos produtos – glicerina – presente num determinado volume total de amostra recolhida.

Ensaio preliminares para testar a reprodutibilidade deste método, permitiram verificar um aumento da percentagem de glicerina ao longo do tempo de reacção (vide Anexo C).

Apesar de não se utilizar qualquer acção física ou química que visasse interromper a reacção, não se verificaram diferenças no volume de glicerina quando uma amostra foi deixada em repouso durante mais de 12 horas à temperatura ambiente. Com isto, assumiu-se que a reacção de transesterificação era “aparentemente” interrompida pelo facto de, após a recolha, ter sido deixada em repouso à temperatura ambiente, até à leitura do volume de glicerina. As amostragens foram mais frequentemente nos momentos iniciais da reacção (onde se regista a maior velocidade de reacção), sendo mais espaçadas na parte final (onde a velocidade de reacção diminui devido à diminuição das concentrações dos reagentes). A Figura 3.7 ilustra um ensaio típico do método AR, onde é notória a existência de duas fases: glicerina – inferior e biodiesel – superior.



Figura 3.7 *Mostra do método desenvolvido para acompanhar a extensão da reacção na catálise homogénea.*

No final, para verificar se os resultados finais obtidos por este método são concordantes entre si, procedeu-se à análise por CG de algumas amostras de biodiesel.

3.3.4.2 *Análise por cromatografia gasosa*

Nos ensaios que envolveram catalisadores heterogéneos e enzimáticos, verificou-se não ser possível utilizar o método da percentagem de glicerina formada, uma vez que não era possível distinguir a fase correspondente a este produto, mesmo após centrifugação da amostra. Assim sendo, a única solução encontrada para avaliar a evolução da cinética da reacção, nestes casos, foi a cromatografia gasosa, onde se determinou o teor em ésteres (outro produto da transesterificação) ao longo do tempo.

O cromatógrafo utilizado nas análises foi um Varian 3800 com detector FID, usando hélio como gás de arraste, com um fluxo de 2,0 mL/min e uma coluna capilar DB-1HT com 15 m de comprimento, 0,320 mm de diâmetro interno e 0,10 µm de espessura de filme.

Para todas as análises o programa de temperatura da coluna foi o seguinte: temperatura inicial do forno de 80°C, rampa de 5°C/min até 200°C e tempo de espera de 1 minuto. A temperatura do injectador e do detector foi mantida a 250 e 220°C, respectivamente. A injeção das amostras foi feita no modo *split* com uma razão de 1/20. O volume de solução, injectado no cromatógrafo, foi de 0,5 µL.

O procedimento adoptado foi o seguinte:

- i. Sililação de 30 µL de amostra, previamente pesada, por adição de 100 µL de piridina, 100 µL de N₂O-Bis(trimetilsilano)trifluoro acetamida e 50 µL de clorotrimetilsilano e digestão em banho a 70-80°C durante 30 minutos;
- ii. Preparação da solução de metil heptadecanoato (padrão interno), em n-heptano, com uma concentração de 10 mg/mL;
- iii. Adição de 250 µL da solução preparada anteriormente a 200 µL de amostra sililada;
- iv. Injeção de 0,5 µL no cromatógrafo;

O cálculo do teor em ésteres foi feito através da seguinte expressão (EN 14103:2003):

$$C_{\text{ésteres}} [\%] = \frac{(\sum A_E) - A_{MH}}{A_{MH}} \times \frac{C_{MH} [\text{mg/mL}] \times V_{MH} [\text{mL}]}{m_{\text{amostra 2}} [\text{mg}]} \quad (3.18)$$

Onde $\sum A_E$ representa o somatório das áreas ocupadas por todos os ésteres; A_{MH} corresponde à área ocupada pelo metil heptadecanoato (padrão interno) e C_{MH} a respectiva concentração. V_{MH} representa o volume de padrão interno e $m_{\text{amostra 2}}$ a massa de amostra.

A massa de amostra injectada não corresponde à massa de amostra sililada, uma vez que parte desta foi sujeita a adição da solução padrão. Para determinar a massa de amostra presente na amostra a injectar (amostra 2) foi necessário efectuar algumas correcções.

A Figura 3.8 ilustra o procedimento de preparação das referidas amostras, bem como a nomenclatura utilizada.

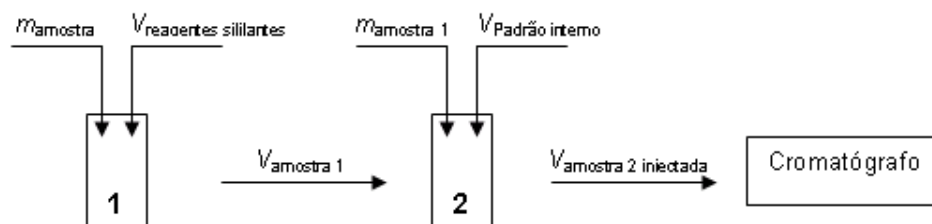


Figura 3.8 Procedimento adoptado na sililação e preparação das amostras para análise por CG.

Sabendo o volume dos reagentes de sililação e a respectiva densidade é possível estimar a sua massa na amostra sililada através da seguinte expressão:

$$m_{\text{reagentes sililantes}} [\text{g}] = V_{\text{piridina}} \times \rho_{\text{piridina}} + V_{\text{clorotrimetilsilano}} \times \rho_{\text{clorotrimetilsilano}} + V_{\text{BSTFA}} \times \rho_{\text{BSTFA}} \quad (3.19)$$

Uma vez que se conhece a massa de amostra presente na referida mistura (m_{amostra}) é possível determinar a percentagem de reagentes sililantes na mistura correspondente à amostra sililada (amostra 1).

$$\% \text{ reagentes sililantes } [\text{m/m}] = \frac{m_{\text{reagentes sililantes}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (3.20)$$

Desta forma, sabendo a massa de amostra sililada ($m_{\text{amostra 1}}$), correspondente aos 200 μL , é possível determinar a massa de amostra presente na mistura a injectar (2). Assim,

$$m_{\text{amostra 2}} [\text{mg}] = m_{\text{amostra 1}} [\text{mg}] \times \left(1 - \frac{\% \text{ reagentes sililantes}}{100} \right) \quad (3.21)$$

Aquando a catálise enzimática com recurso à utilização de solvente, uma vez que a massa de amostra (m_{amostra}) medida contém também solvente, assumiu-se como mais correcto deduzir o valor da sua massa. Para tal determina-se a percentagem mássica de solvente na amostra inicial:

$$\% \text{ solvente } [\text{m/m}] = \frac{V_{\text{solvente}} \times \rho_{\text{solvente}}}{m_{\text{OAU}} + (V_{\text{solvente}} \times \rho_{\text{solvente}}) + (V_{\text{metanol}} \times \rho_{\text{metanol}})} \times 100 \quad (3.22)$$

Desta forma é possível determinar a massa de solvente nesta amostra. É no entanto necessário proceder ao cálculo da percentagem de solvente e agentes sililantes na amostra 1, procedendo de forma semelhante à apresentada na Equação 3.22.

Assim, nestes casos, a massa de amostra, $m_{\text{amostra 2}}$, é dada pela Equação 3.23.

$$m_{\text{amostra } 2} [\text{mg}] = m_{\text{amostra } 1} [\text{mg}] \times \left(1 - \frac{\% \text{ solvente}}{100} - \frac{\% \text{ agentes sililantes}}{100} \right) \quad (3.23)$$

Esta correcção permite comparar a evolução do teor em ésteres num ensaio, bem como entre os diversos ensaios.

3.4 Conclusão

Ao longo deste capítulo foram apresentados os vários ensaios que são realizados neste estudo, tendo como objectivo avaliar qual o catalisador que se apresenta como o mais adequado à reacção de transesterificação de OAU e sob que condições operacionais.

Para tal, foi indispensável a caracterização do OAU, pois só assim possibilitou a determinação de algumas variáveis necessárias à concretização da reacção de transesterificação, nomeadamente o volume de metanol a adicionar ao sistema reaccional. De igual forma, a caracterização do produto – biodiesel, foi fundamental na averiguação da qualidade do mesmo, dado que um combustível de baixa qualidade pode causar danos tanto no motor como no ambiente. São vários os parâmetros (físicos e químicos) que devem ser quantificados, sendo que neste trabalho foram apenas estudados alguns, considerados como mais relevantes.

No que diz respeito à produção de biodiesel, verificou-se que as catálises heterogénea e enzimática apresentam um procedimento um pouco mais complexo, além de que requerem maior tempo de reacção.

Observa-se que o método de acompanhamento da reacção é também este influenciado pelo tipo de catalisador, sendo um pouco mais complexo para a catálise heterogénea e enzimática. Por outro lado, a catálise enzimática pode ainda desenvolver-se por dois métodos. A necessidade de estudo destes métodos alternativos deve-se ao facto das lipases serem muito sensíveis a determinadas condições de temperatura, agitação e toxicidade ao metanol. Na catálise homogénea alcalina, o método de acompanhamento da reacção permite uma análise qualitativa ou semi-quantitativa. Por outro lado, a análise por cromatografia gasosa (usada para acompanhar a cinética da catálise heterogénea e enzimática) possibilita uma análise quantitativa. Outra diferença entre os dois métodos é o facto de o primeiro se basear num dos produtos (glicerina) e o segundo no outro produto da reacção, os ésteres.

Por fim, conclui-se que a reacção de transesterificação, dependendo da família de catalisador utilizado, requer condições operacionais adequadas. A análise dos resultados obtidos pelos métodos apresentados é fundamental para interpretar e avaliar a influência de cada condição operacional na cinética e no rendimento da reacção de transesterificação.

4 Resultados e discussão

4.1 Introdução

A especificidade de cada uma das famílias de catalisadores seleccionadas para este trabalho, requer condições experimentais distintas e que já foram anteriormente enunciadas.

A partir dos resultados obtidos nos diferentes ensaios, pretende-se identificar as condições operacionais que optimizam o processo de produção de biodiesel e simultaneamente avaliar de uma forma comparativa o desempenho de cada um dos catalisadores.

A componente experimental do presente trabalho iniciou-se pela caracterização da “matéria-prima”, i.e. o OAU (vide secção 4.2), seguindo-se a realização da reacção de transesterificação com vista à produção de biodiesel. Os resultados dos vários ensaios realizados encontram-se apresentados na secção 4.3, enquanto que na secção 4.4 são expostos os resultados obtidos da caracterização do biodiesel. Por fim, na secção 4.5 são referidas as principais conclusões desta componente experimental.

4.2 Caracterização do OAU

A amostra de OAU seleccionada no presente trabalho foi caracterizada, no que concerne aos seguintes parâmetros: (i) viscosidade; (ii) densidade; (iii) teor de humidade; (iv) valor ácido e (v) massa molar. A caracterização do OAU segundo estes parâmetros foi levada a cabo partindo de uma amostra desidratada, à excepção do teor de humidade, como se compreende.

4.2.1 Viscosidade

A viscosidade cinemática do OAU foi determinada de acordo com o procedimento apresentado na secção 3.3.1.1. Foram realizados três ensaios cujos resultados encontram-se resumidos na tabela seguinte.

Tabela 4.1 Resultados da determinação da viscosidade do OAU ($T = 40^{\circ}\text{C}$).

Réplica	Δt [s]	c [mm^2/s^2]	ν [mm^2/s]
1	467	0,10446	48,78
2	465		48,57
3	467		48,78

O valor médio da viscosidade cinemática da amostra de OAU é então de $48,71\text{mm}^2/\text{s} \pm 0,12$. Este valor é da mesma ordem de grandeza dos encontrados na bibliografia, sendo no entanto um pouco superior ao determinado por outros autores (e.g. Leung e Guo, 2006 e Phan e Phan, 2008).

4.2.2 Densidade

A densidade do OAU foi determinada por meio de um picnómetro, de acordo com o procedimento descrito na secção 3.3.1.2. Os resultados obtidos, de acordo com a Equação 3.2, apresentam-se na tabela seguinte:

Tabela 4.2 Resultados da determinação da densidade do OAU.

Réplica	ρ [g/L] @ 7°C	$\bar{\rho}$ [g/L] @ 7°C
1	943,3410	$943,7310 \pm 0,3562$
2	943,8130	
3	944,0390	

A densidade média é $943,7310 \text{ g/L} \pm 0,3562$. Corrigindo este valor para a temperatura de 15°C , (através da Equação 3.3), verifica-se que a densidade da amostra de OAU é $937,7760 \text{ g/L} \pm 0,3562$.

Salienta-se contudo que, a expressão utilizada na correcção da densidade com a temperatura não foi a mais correcta, pelo que se pode considerar o valor apresentado como uma aproximação.

O valor obtido é da mesma ordem de grandeza dos valores apresentados por outros autores (Phan e Phan, 2008, Canoira *et al.*, 2007 e Alcantara *et al.*, 2000), sendo no entanto um pouco superior a todos eles.

Numa fase mais avançada da componente experimental deste trabalho, foi possível determinar a densidade do OAU usando um densímetro. A tabela seguinte apresenta os valores obtidos.

Tabela 4.3 Resultados da determinação da densidade do OAU pelo densímetro.

Réplica	ρ [g/L] @ 20°C	$\bar{\rho}$ [g/L] @ 15°C
1	910,105	913,439 \pm 0,003
2	915,106	
3	915,106	

O valor obtido (913,439 g/L \pm 0,003) é cerca de 3% inferior ao obtido pelo picnómetro. No entanto, aquando a realização dos ensaios de produção de biodiesel (vide Tabela 3.2) o valor considerado nos diversos cálculos foi o 937,7760 g/L.

Esta diferença no procedimento de determinação da densidade do OAU, deve-se ao facto de, aquando a caracterização do OAU ainda não se dispor do densímetro, pelo que foi necessário recorrer a outro método.

4.2.3 Teor de humidade

Seguindo o procedimento exposto na secção 3.3.1.3, determinou-se o teor de humidade em três sub-amostras do OAU. Na Tabela 4.4 encontram-se os valores do teor de humidade ($w_{w,OAU}$) do OAU encontrados nas três réplicas realizadas.

Tabela 4.4 Teor de humidade do OAU.

Réplica	$w_{W,OAU}$ [mg H ₂ O/kg OAU btq]	$w_{W,OAU}$ médio [mg H ₂ O/kg OAU btq]
1	572,535	583,109 ± 0,009
2	589,408	
3	587,382	

O que significa que a amostra de OAU apresenta um teor de humidade de aproximadamente 0,06%.

De acordo com Felizardo *et al.* (2006) o OAU, como matéria-prima que é, deve ter um baixo teor de humidade, <0,3%, de forma a evitar a reacção de saponificação (vide Equação 2.9) possível de ocorrer na catálise homogénea alcalina, bem como a hidrólise dos triglicerídeos. A amostra de OAU utilizada neste trabalho apresenta um valor significativamente baixo, pelo que se poderia ter prescindido a etapa de secagem. No entanto, a redução do teor de humidade foi realizada para todas as sub-amostras de OAU.

4.2.4 Valor ácido

O valor ácido, também designado por índice de acidez, do OAU foi determinado pelo método titrimétrico, de acordo com o procedimento exposto na secção 3.3.1.4. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na tabela seguinte:

Tabela 4.5 Valor ácido do OAU.

Réplica	V_{NaOH} gasto [mL]	Valor ácido [mg KOH/g OAU]
1	1,00	1,393 ± 0,058
2	0,90	
3	0,90	

Como a concentração do titulante foi de 0,025 mol/L, o número de moles de ácidos gordos livres é dado por $2,333 \times 10^{-5}$ mol (presentes em 1 mL de OAU). De acordo com a Equação 3.5, o valor ácido da amostra de OAU é 1,393 mg KOH/g OAU.

Tendo em consideração os valores apresentados por outros autores (e.g. Leung e Guo, 2006 e Phan e Phan, 2008) a amostra de OAU utilizada neste trabalho apresenta um valor ácido relativamente baixo, para um óleo vegetal que já foi sujeito ao processo de fritura.

4.2.5 Massa molar

A determinação da massa molar do OAU seguiu o procedimento descrito na secção 3.3.1.5, considerando-a aproximadamente igual à massa molar da mistura de triglicerídeos).

Tendo em consideração os dados constantes na bibliografia (vide Tabela 4.7), procedeu-se à determinação do perfil do OAU segundo os diversos ésteres. Os resultados obtidos por CG, bem como o peso molecular dos respectivos ésteres encontram-se sumariados na tabela seguinte:

Tabela 4.6 Dados necessários à determinação da massa molar do OAU.

Ácido gordo		Fórmula empírica do éster metílico	M [g/mol]	$W_{i, bs}$ [kg i/kg biodiesel bs]
Ácido palmítico	C16:0	$C_{17}H_{34}O_2$	270,0	0,129
Ácido esteárico	C18:0	$C_{19}H_{38}O_2$	298,0	0,031
Ácido oleico	C18:1	$C_{19}H_{36}O_2$	296,0	0,474
Ácido linoleico	C18:2	$C_{19}H_{34}O_2$	294,0	0,302
Ácido araquídico	C20:0	$C_{21}H_{42}O_2$	326,0	0,014
Ácido gadoleico	C20:1	$C_{21}H_{40}O_2$	324,0	0,014
Ácido bénico	C22:0	$C_{23}H_{44}O_2$	352,0	0,035

Fazendo uso das Equações 3.6 a 3.10 obtêm-se a fórmula empírica média para os ésteres metílicos da amostra: $C_{19}H_{36}O_2$.

A determinação desta fórmula empírica permite, por sua vez, estimar a fórmula empírica média dos triglicerídeos do OAU, recorrendo às Equações 3.11, 3.12 e 3.13. O resultado obtido foi: $C_{57}H_{103}O_6$, à qual corresponde uma massa molar de 883 g/mol. Este valor está dentro da gama típica de óleos alimentares usados que se encontra em diversos artigos científicos (e.g. Felizardo *et al.*, 2006, Alcantara *et al.*, 2000 e Leung e Guo, 2006).

Uma vez que é conhecida a natureza do óleo vegetal virgem que esteve na origem da amostra de OAU empregue neste trabalho, foi possível prever qualitativamente o perfil de ácidos gordos, a partir da composição típica média do óleo de amendoim (vide Tabela 4.7). Isto, assumindo que a composição de um óleo alimentar usado sofre apenas alterações ao nível do teor em ácidos gordos livres e no grau de (in)saturação, não sendo significativas as alterações ao nível do número de átomos de carbono – tamanho da cadeia.

Tabela 4.7 Composição em ácidos gordos (% m/m) do óleo de amendoim refinado.

Óleo de amendoim	Composição em ácidos gordos (%m/m)										
	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C24:0
(1)	---	7-12	---	1,5-5	64-86	4-15	0,5-1	<1,5	---	2-4	1-2
(2)	0,1	9,5	0,1	2,2	44,8	32,0	---	---	1,3	---	1,8

(1) Ullmanns Encyclopedia 1992, VA10

(2) Riegel's Handbook of Industrial Chemistry, 1992

Comparando os valores que constam nas tabelas anteriores verifica-se que os teores relativos a cada um dos ácidos gordos são semelhantes no óleo virgem e no usado. Porém, no que diz respeito ao C18:1 e C18:2, observa-se que no OAU estes apresentam-se em proporções mais próximas entre si, comparativamente ao que se verifica no óleo virgem (de acordo com os valores apresentados em na referência (1)). Tal facto pode estar relacionado com os processos de fritura, onde ocorre a degradação do óleo, promovendo a formação de compostos insaturados. Contudo, não pode ser esquecido que estão a ser comparadas amostras de óleo que, apesar de serem de amendoim, não provieram da mesma origem. Além disso, como se pode observar na tabela anterior, a composição em ácidos gordos do óleo de amendoim, não é completamente coerente na bibliografia consultada.

A avaliação da influência da fritura na degradação/composição do óleo vegetal sai fora do âmbito deste trabalho, no entanto, caso fosse relevante, seria mais correcto ter caracterizado uma amostra antes e após a sua utilização nos processos de fritura.

Nas análises de CG, a determinação do teor dos ácidos gordos $w_{i,bs}$ incidiu apenas nos ésteres mais relevantes, desprezando-se a contribuição do C14:0, C16:1, C18:3 e C24:0.

4.3 Reacção de transesterificação

No presente trabalho pretendeu-se estudar a performance de diferentes catalisadores na reacção de transesterificação, com vista à produção de biodiesel. Para tal procedeu-se à reacção do OAU com metanol, recorrendo a três famílias de catalisadores: homogéneos alcalinos, heterogéneos e enzimáticos.

Na secção 4.3.1 apresentam-se os resultados relativos aos catalisadores homogéneos alcalinos: NaOH e KOH. Os resultados obtidos com as resinas Dowex[®] Monosphere 550A – OH e Amberlyst[®] 15 são apresentados na secção 4.3.2. Por fim, na secção 4.3.3, são expostos os resultados da catálise enzimática com recurso às enzimas: Lipozyme[®] TL IM, Lipozyme[®] RM IM e Novozyme[®] 435.

4.3.1 Catálise homogénea alcalina

Todos os ensaios de produção de biodiesel, usando catalisadores homogéneos alcalinos, seguiram um procedimento experimental comum. Este iniciou-se pela reacção de transesterificação em reactor fechado, isolado e com termómetro acoplado (vide Figura 4.1a), seguindo-se a etapa de decantação, na qual a glicerina se separa da fase rica em ésteres metílicos (FAME) – o biodiesel (vide Figura 4.1b); a etapa seguinte correspondeu à extracção do metanol em excesso em cada uma das duas fases, seguindo-se sucessivas lavagens do biodiesel (vide Figura 4.1c) para remoção de impurezas (e.g. vestígios de catalisador e glicerina). Finalmente o biodiesel foi seco na estufa e acondicionado em frascos hermeticamente fechados, escuros (vide Figura 4.1d) e armazenado em local privado da acção da luz, de forma a evitar a degradação da amostra.

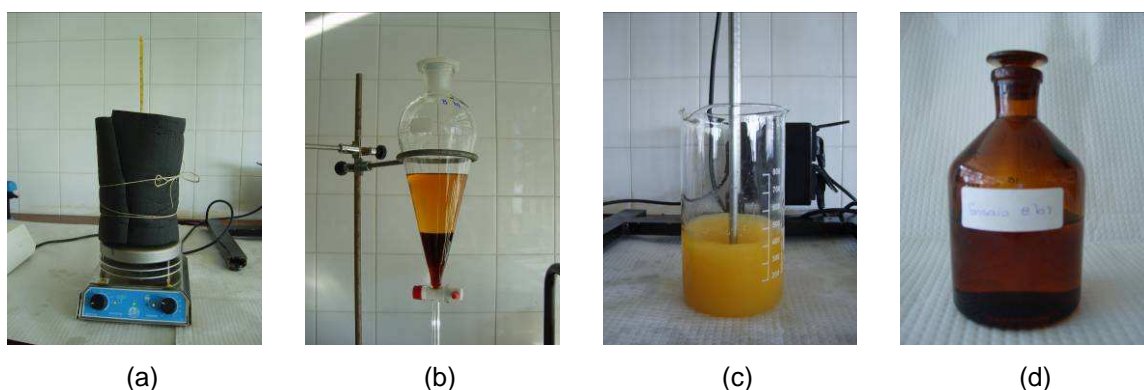


Figura 4.1 Fotografias das principais etapas envolvidas na produção de biodiesel por catálise homogénea alcalina. a) Reacção; b) Separação de fases; c) Lavagem do biodiesel; d) Armazenamento da amostra desidratada.

Como referido na secção 2.3.3, a catálise homogénea alcalina é bastante mais rápida que as restantes (heterogénea e enzimática), pelo que, para os 10 ensaios previstos na Tabela 3.2, a reacção foi mantida durante 2 horas, a 400 rpm. Os resultados obtidos entre as etapas de reacção e de lavagem encontram-se apresentados na Tabela 4.12. No Anexo D é facultada informação mais detalhada sobre as condições operacionais e respectivos resultados experimentais.

Pelos resultados da Tabela 4.12 verifica-se que a amplitude térmica em que decorreu cada um dos ensaios chega a atingir 10°C. O motivo para esta ocorrência prende-se com o facto do início da reacção se dar com a adição de reagentes com temperaturas muito distintas: o OAU à temperatura pré-estabelecida para o ensaio e o metóxido à temperatura ambiente. Assim, a temperatura da mistura reaccional nos primeiros momentos é sempre inferior ao pretendido no entanto, o seu restabelecimento foi conseguido ao final de 20-30 minutos, dependendo da razão molar de metanol:OAU implementada. A constância de temperatura conseguiu-se facilmente nos ensaios da série “a”. Em oposição, nos ensaios da série “b”, devido à constante abertura do reator para colheita de amostras, a temperatura foi mais instável.

Na catálise homogénea, o método de acompanhamento da extensão da reacção – Método AR – descrito na secção 3.3.4.1, permitiu seguir a cinética da reacção ao longo do tempo. Relembra-se que este método assenta na monitorização de um produto da reacção – glicerina – com a medição da sua percentagem (v/v) na mistura reaccional.

As amostragens são efectuadas até ao tempo pré-estabelecido como fim do ensaio, ao final do qual se admitia que o estado estacionário tinha sido atingido. No entanto, esta suposição seria mais tarde confirmada. A percentagem de glicerina medida na última amostragem foi posteriormente comparada com a obtida após a etapa de separação de fases (Figura 4.1b). Tudo isto se refere à série experimental “b”.

Por este método, foi avaliada a influência de três parâmetros na cinética da reacção: massa de catalisador, temperatura e razão molar metanol:OAU.

4.3.1.1 Massa de catalisador

A avaliação da influência da razão mássica de catalisador, na cinética da reacção de transesterificação, foi levada a cabo por três ensaios. Os resultados encontram-se representados graficamente na Figura 4.2 para o NaOH e na Figura 4.3 para o KOH. Nas tabelas contíguas a cada uma das figuras encontram-se os valores de percentagem de glicerina referentes à última amostra, obtida pelo Método AR e os correspondentes à etapa de separação de fases ocorrida na ampola de decantação, respeitante à mesma série “b”, aqui designados por “Final”.

Em qualquer uma das figuras seguintes, através da tangente à curva em cada momento, é possível inferir sobre a velocidade instantânea da reacção em cada ensaio. Registrando-se naturalmente as velocidades mais elevadas no início da reacção, quando as concentrações de reagentes são maiores, e à medida que estes são consumidos, assiste-se a uma diminuição.

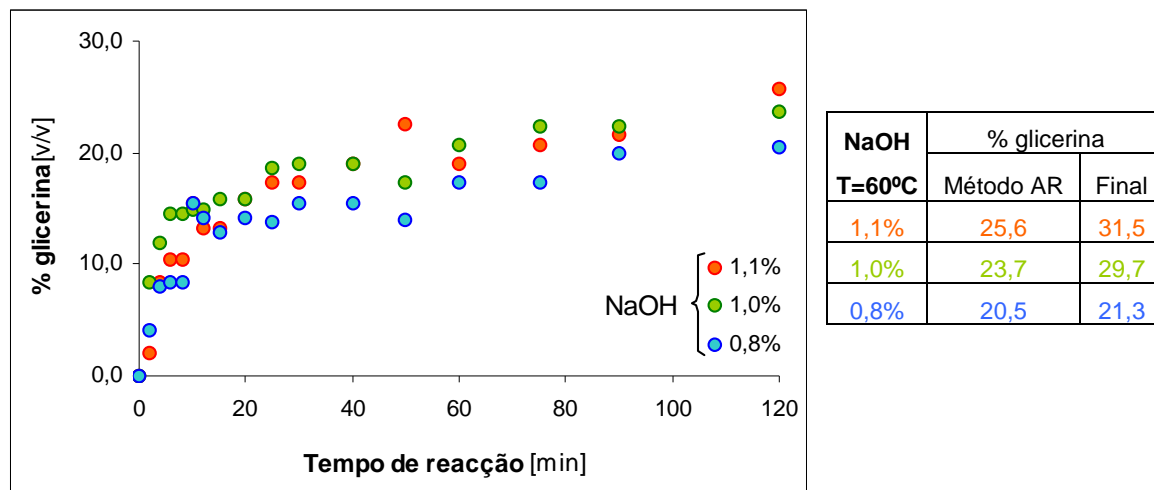


Figura 4.2 Influência da razão mássica (%) de NaOH na velocidade da reacção de transesterificação (Ensaio 1, 2 e 3), razão molar metanol:OAU=7:1, $T = 60^{\circ}\text{C}$.

Quando o catalisador é o NaOH (vide Figura 4.2) a velocidade inicial mais elevada observa-se para uma percentagem mássica de 1,0% – série representada a verde. Relativamente aos restantes dois ensaios, nesta fase inicial de reacção, se existirem diferenças são imperceptíveis.

Com o evoluir do tempo reaccional, a série correspondente ao ensaio com 1,0% de NaOH mantém-se geralmente superior às restantes, significando que a conversão da reacção é maior.

No que concerne às restantes duas séries, a assinalada a vermelho, correspondente à maior massa de catalisador, comparativamente ao ensaio que utiliza apenas 0,8%, parece ser a que possui maior velocidade de reacção, mantendo-se, a partir do ponto $t = 20$ min), sempre acima da série a azul.

Comparando a série assinalada a vermelho (1,1% NaOH) com os resultados obtidos por Leung e Guo (2006) (vide Figura 2.10), verifica-se que, de facto, a razão mássica de 1,1% parece ser a que permite maior conversão final. No entanto, note-se que neste trabalho não se efectuaram estudos com razões mássicas superiores a este valor.

Ao final de 90 minutos de reacção observa-se que as séries correspondentes às menores massas de catalisador (0,8 e 1,0%) parecem estar muito próximas do estado estacionário, o que não acontece no ensaio 1, representado a vermelho. No entanto, quando comparados os valores da tabela contígua à Figura 4.2 verifica-se que apenas o ensaio 3 (0,8% NaOH) se encontra em estado estacionário, uma vez que o valor “Final” difere apenas 4% do valor obtido pelo método AR. Contrariamente, os ensaios 1 e 2 não tinham ainda atingido o estado estacionário aquando o término da experiência, dado que os desvios observados entre os dois valores situam-se nos 23-25%.

Relembra-se que, os valores apresentados na coluna “Final” foram determinados após a separação das fases na ampola de decantação, ou seja, ao final de um tempo superior à leitura pelo Método AR.

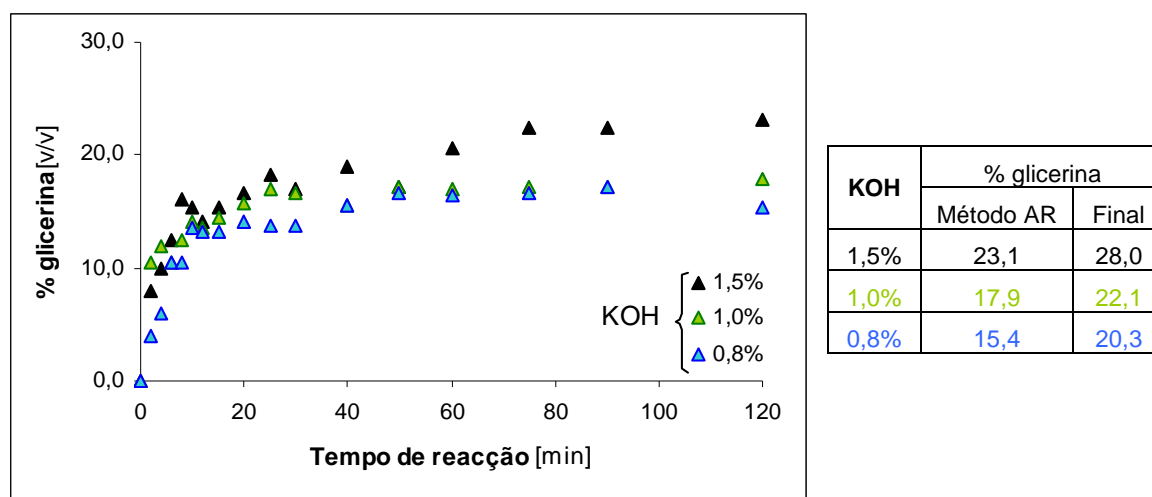


Figura 4.3 Influência da razão mássica (%) de KOH na velocidade da reacção de transesterificação (Ensaio 6, 7 e 8), razão molar metanol:OAU=7:1, $T = 60^{\circ}\text{C}$.

Analisando agora os ensaios com o catalisador KOH, verifica-se que, a maior velocidade inicial de reacção regista-se no ensaio onde a massa de catalisador é de 1,0%. No entanto, o ensaio assinalado a preto (correspondente à maior massa de catalisador – 1,5%), após cerca de 10 minutos da reacção, apresenta-se como aquele que possui maior percentagem de glicerina. Este facto mantém-se ao longo do restante tempo reaccional.

Da análise da Figura 4.3 é ainda possível observar que as duas séries correspondentes às concentrações mais baixas (1,0% - verde e 0,8% - azul) atingem o estado estacionário mais cedo, apresentando no entanto, uma menor conversão até ao final da experiência.

Por fim, se esta percentagem de glicerina registada for um indicador da conversão (rendimento) da reacção de transesterificação, verifica-se que, tanto para o NaOH como para o KOH, esta é directamente proporcional à razão mássica de catalisador. Contudo, considerando a bibliografia consultada (vide Figura 2.10) a razão mássica apenas influencia a conversão da reacção de transesterificação até um determinado valor.

Comparando os valores de percentagem de glicerina obtidos nos ensaios da série “a” (Tabela 4.12) com os da série “b”, apresentados nas tabelas contíguas à Figura 4.2 e Figura 4.3, verifica-se que os valores desta última série são geralmente inferiores aos da série “a”. Porém, as diferenças não são significativas e depreende-se que este facto poderá estar relacionado com uma eventual perda de metanol (por volatilização) nos ensaios em que o reactor foi aberto para amostragens periódicas, i.e., na série “b”.

Relembra-se que o método de acompanhamento da reacção através da monitorização da percentagem de glicerina na mistura reaccional é de certa forma qualitativo, não permitindo identificar de uma forma inequívoca o melhor catalisador e respectivas condições de operação óptimas. Para tal, seria recomendável implementar uma técnica muito usada neste tipo de trabalhos, a cromatografia gasosa (CG).

O biodiesel da série “a”, obtido em cada um dos ensaios anteriores foi purificado, desidratado e pesado. Amostras respeitantes aos ensaios 1, 2, 3 e 6 foram ainda sujeitas a uma análise de CG para determinação do teor em ésteres. Com os valores da massa de biodiesel purificado e do teor em ésteres é possível calcular o verdadeiro rendimento do processo (i.e. da reacção) e o rendimento em ésteres. O rendimento do processo é dado por:

$$\eta_{\text{Processo}} [\%] = \frac{m_{\text{biodiesel purificado}}}{m_{\text{OAU}}} \times 100 \quad (4.1)$$

E o rendimento em ésteres traduzido por:

$$\eta_{\text{ésteres}} [\%] = \frac{m_{\text{biodiesel purificado}}}{m_{\text{OAU}}} \times C_{\text{ésteres}} [\%] \quad (4.2)$$

Em que η_{Processo} e $\eta_{\text{Ésteres}}$ correspondem aos rendimentos do processo em termos de biodiesel purificado e de ésteres, respectivamente; $m_{\text{biodiesel purificado}}$ representa a massa de biodiesel purificado; m_{OAU} a massa de OAU usada na reacção de transesterificação (200 g) e $C_{\text{ésteres}}$ a percentagem em ésteres no biodiesel purificado.

Na Tabela 4.8 encontram-se resumidos os dados obtidos nas pesagens de biodiesel purificado e respectivo teor em ésteres metílicos, para cada um dos ensaios em discussão nesta secção.

Tabela 4.8 *Massa de biodiesel purificado e respectivo teor em ésteres obtidos nos ensaios de avaliação da influência da massa de catalisador NaOH e KOH na reacção de transesterificação do OAU.*

Catalisador	Ensaio	% m/m catalisador	m _{Biodiesel purificado} [g]	C _{ésteres} [%]
NaOH	1	1,1	134,545	85,6
	2	1,0	146,175	87,1
	3	0,8	162,331	83,3
KOH	6	1,5	153,226	88,2
	7	1,0	165,914	-
	8	0,8	174,627	-

A partir destes valores é possível então calcular os rendimentos, através das Equações 4.1 e 4.2, cujos resultados são ilustrados na Figura 4.4.

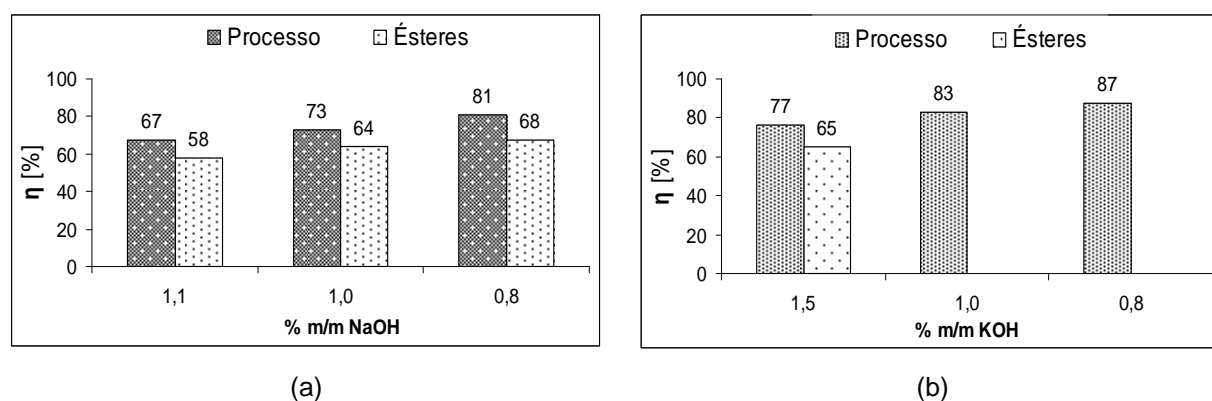


Figura 4.4 *Rendimento do processo e em ésteres aquando a avaliação do efeito da massa de catalisador homogéneo alcalino ($T=60^{\circ}\text{C}$, razão molar metanol:OAU=7:1): (a) NaOH; (b) KOH.*

Na figura anterior constata-se que:

- independentemente do catalisador ser NaOH ou KOH, quanto maior for a sua razão mássica menor é o rendimento do processo;
- para a mesma razão mássica de catalisador, conseguem-se rendimentos do processo mais elevados com o KOH;
- o rendimento em ésteres é sempre inferior ao rendimento do processo, apresentando ambos a mesma tendência face à razão mássica de NaOH.

Note-se que, no que diz respeito ao rendimento em ésteres, para o caso do KOH, não é possível avaliar o efeito da massa de catalisador visto que não foram analisadas por CG todas as amostras.

Leung e Guo (2006) realizaram uma reacção de transesterificação usando os mesmos catalisadores e o mesmo álcool, partindo igualmente de um OAU. Contudo, nenhum dos ensaios previamente apresentados ocorreu nas mesmas condições, nomeadamente no que respeita à razão molar metanol:OAU e à temperatura. Era importante neste caso conhecer também a natureza do OAU, dado que esta influencia tanto o rendimento do processo como a concentração em ésteres.

Os resultados obtidos por estes autores apresentam-se na tabela seguinte.

Tabela 4.9 Resultados obtidos por Leung e Guo (2006) na reacção de transesterificação catalisada por NaOH e KOH.

Catalisador	Temperatura [°C]	Razão molar metanol:OAU	η_{Processo} [% m/m]	$C_{\text{ésteres}}$ [% m/m]
1,1% NaOH	70	7,5:1	85,3	94,0
1,5% KOH	70	7,5:1	86,0	92,5

Estes autores também obtiveram um maior rendimento do processo com o KOH. Por sua vez, os resultados da concentração em ésteres são contraditórios, sendo que no presente trabalho, o ensaio catalisado pelo KOH apresenta maior concentração destes produtos.

De uma forma genérica, estes autores observaram, ao fim de 30 minutos, valores de rendimento do processo e concentração em ésteres bastante superiores aos obtidos neste trabalho.

Do exposto, verifica-se que quando a avaliação do efeito da razão massa de catalisador é feita com base na percentagem volumétrica de glicerina ou com base no rendimento do processo as conclusões que se retiram são opostas.

Diversas são as possíveis justificações para as conclusões antagónicas, como por exemplo:

- o método baseado na monitorização da percentagem volumétrica de glicerina possui uma menor exactidão comparativamente ao método gravimétrico e à técnica CG. Mais, não é possível garantir que no volume de glicerina contabilizado não se encontre também algum metanol, sobrestimando-se a formação deste produto;
- Felizardo (2003) observou que a massa de catalisador tem influência na separação de fases (biodiesel/glicerina), promovendo ou dificultando-a. Assim, é natural que cada uma das amostras de biodiesel extraída desta fase poderá ter graus de “contaminação” distintos. Como foram submetidas a processos de lavagens idênticos, o biodiesel final poderá também apresentar diferentes graus de pureza. Para clarificar esta dúvida, seria recomendável avaliar o efeito das lavagens, determinando os teores de Na ou K e ésteres no biodiesel, ao longo desta etapa;
- quer o rendimento do processo quer o em ésteres foram calculados para amostras “purificadas”, enquanto que o método da percentagem de glicerina usa amostras “não purificadas”. Assim quando se usam amostras purificadas, não se avalia apenas a conversão da reacção *per si*, mas também a eficiência da etapa de lavagem.

Posto isto, ambas as conclusões “aparentemente contraditórias” podem estar correctas.

4.3.1.2 Temperatura

Da lei de Arrhenius é sabido que o incremento da temperatura aumenta a velocidade de reacção.

Os resultados obtidos nos ensaios levados a cabo para confirmar este efeito na reacção de transesterificação do OAU, encontram-se apresentados na Figura 4.5 e Figura 4.6, para o catalisador NaOH e KOH, respectivamente.

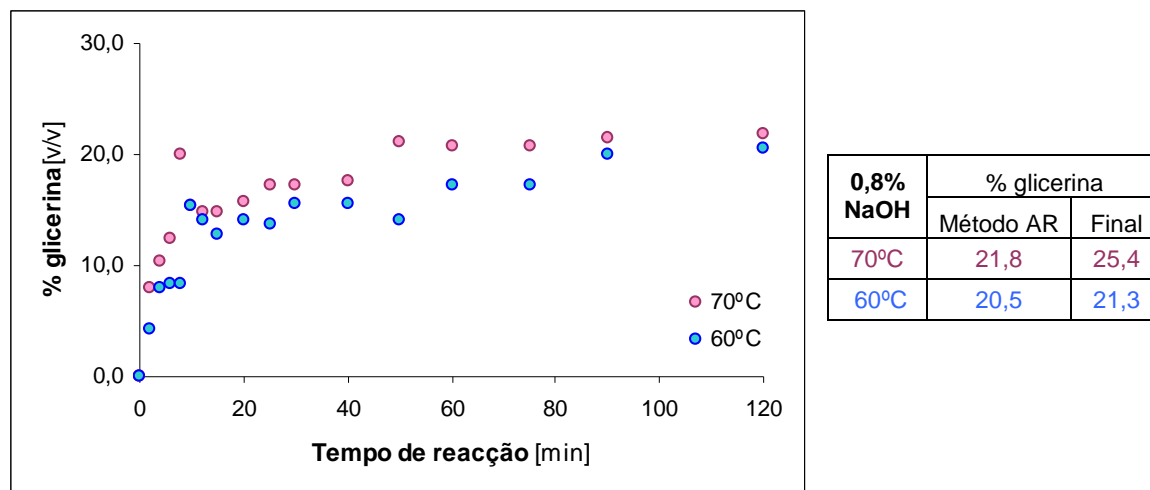


Figura 4.5 Efeito da temperatura na velocidade da reacção catalisada por NaOH a 0,8% e razão molar metanol:OAU=7:1 (Ensaio 3 e 4).

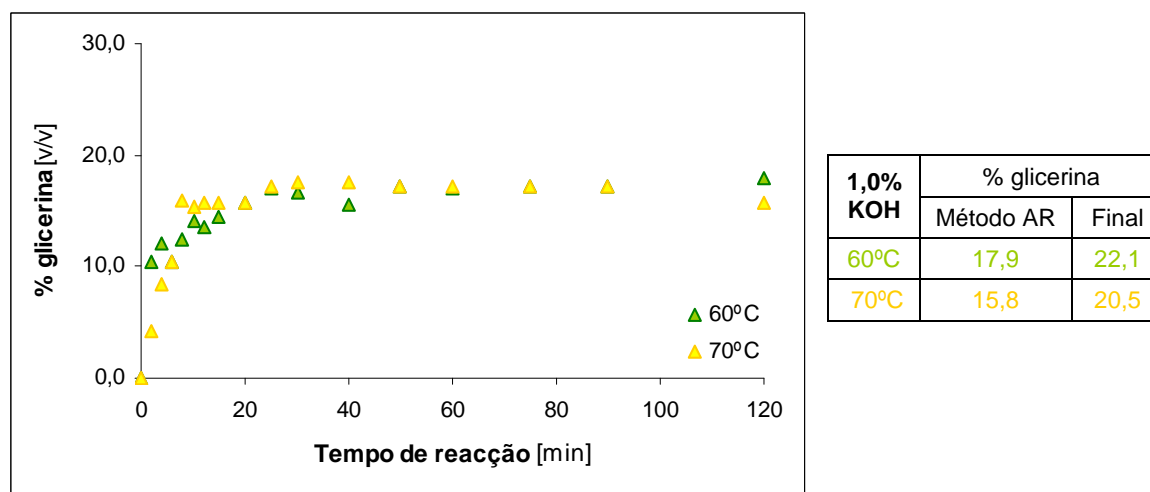


Figura 4.6 Efeito da temperatura na velocidade da reacção catalisada por KOH a 1,0% e razão molar metanol:OAU=7:1 (Ensaio 7 e 10).

Da análise da Figura 4.5 observa-se que há uma maior formação de glicerina no ensaio realizado a maior temperatura. Este facto verifica-se até aos 60 minutos, a partir dos quais a reacção parece atingir o estado estacionário. O ensaio desenvolvido a 60°C atinge o estado estacionário um pouco mais tarde, cerca dos 90 minutos. No entanto, ambas as séries tendem para um mesmo valor final.

Nos ensaios catalisados pelo KOH (vide Figura 4.6) o efeito da temperatura é quase imperceptível, uma vez que as séries se encontram praticamente sobrepostas.

Comparando os resultados apresentados na tabela anexa às figuras anteriores, verifica-se que a percentagem de glicerina obtida no “Final” é sempre superior à obtida para a última amostra do Método AR, sendo as diferenças de 16% e 4% nos ensaios realizados com NaOH a 70°C e 60°C, respectivamente. Nos ensaios com KOH, as diferenças vão desde os 23% (para o ensaio a 60°C) até aos 30% (para o ensaio a 70°C), sendo portanto mais significativas que as observadas com o catalisador anterior.

Em termos visuais, verificou-se que a temperatura tem efeito na turvação e cor do biodiesel obtido no final da reacção (antes das lavagens). Nos ensaios conduzidos a temperaturas superiores este apresentava-se mais límpido e com uma coloração amarela mais clara. Na Figura 4.7 é possível observar o efeito da temperatura na turvação do biodiesel. Chama-se à atenção para o facto de nos ensaios apresentados na referida figura, a temperatura não ser a única variável diferente, tendo estes sido conduzidos com uma razão mássica de catalisador distinta. Contudo, nos ensaios em que se avaliou a influência deste parâmetro, não se verificou qualquer diferença na turvação e cor do biodiesel.



Figura 4.7 Fotografias da etapa de separação de fases (biodiesel/glicerina) nos ensaios conduzidos a diferentes temperaturas. a) Ensaio 6 (1,5% KOH, $T = 60^{\circ}\text{C}$); b) Ensaio 10 (1,0% KOH, $T = 70^{\circ}\text{C}$).

Outro factor observado foi que nos ensaios que decorreram a temperaturas superiores (ensaio 4 e 10) a fase mais densa (glicerina) apresentava-se mais viscosa comparativamente aos restantes ensaios, independentemente do catalisador usado.

Após a lavagem do biodiesel obtido pelos ensaios 7 e 10 (vide Figura 4.8), verificou-se que a água resultante da primeira lavagem era substancialmente mais viscosa no ensaio 10 ($T = 70^{\circ}\text{C}$), sendo que após a 3ª lavagem esta se apresentava completamente límpida, à semelhança do observado para o restante ensaio.

A elevada viscosidade da água observada na primeira lavagem poderá dever-se a uma maior quantidade de glicerina e/ou emulsões a serem removidas do biodiesel. Contudo, esta justificação não se coaduna com o facto do biodiesel, não purificado, resultante deste ensaio apresentar-se bastante mais translúcido que o dos restantes ensaios.



Figura 4.8 Fotografia da separação de fases (biodiesel/água de lavagem) após a 1ª lavagem (ensaio 10a e 10b).

Por fim, dado que a temperatura é única variável entre os referidos ensaios, e que tal facto foi também verificado nos ensaios utilizando NaOH (ensaio 3 e 4), conclui-se que a temperatura à qual decorre a reacção tem influência nas propriedades físicas do biodiesel, da glicerina e dos subprodutos resultantes da purificação deste combustível.

De forma análoga ao apresentado na secção anterior, é possível avaliar a influência da variável em estudo (temperatura) no rendimento do processo. A tabela seguinte apresenta a massa de biodiesel purificado, para os ensaios em questão.

Tabela 4.10 Massa de biodiesel purificado obtido nos ensaios de catálise homogénea a diferentes temperaturas.

Catalisador	Ensaio	Temperatura [°C]	m _{Biodiesel purificado} [g]
NaOH	3	60	162,331
	4	70	154,184
KOH	7	60	165,914
	10	70	140,002

O rendimento do processo foi calculado pela Equação 4.1. Os resultados ilustram-se na Figura 4.9.

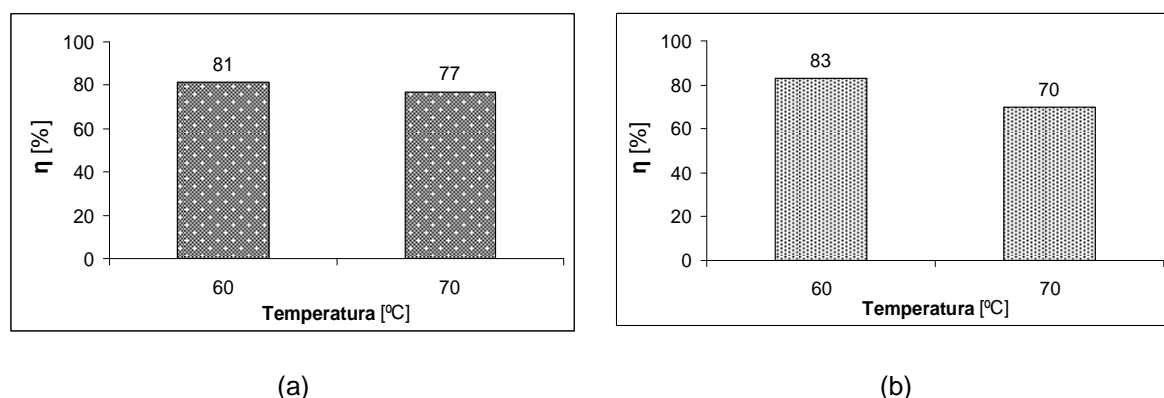


Figura 4.9 Influência da temperatura no rendimento do processo na catálise homogénea alcalina (razão molar metanol:OAU=7:1): (a) 0,8% NaOH; (b) 1,0% KOH.

A priori esperar-se-ia que a temperatura a que decorre a reacção de transesterificação não influenciasse o rendimento da mesma, mas apenas a velocidade com que reacção atinge o equilíbrio. A Figura 4.9a, que corresponde ao catalisador NaOH, confirma esta expectativa, visto que os rendimentos observados a 60 e a 70°C diferem apenas de 4%. Porém, observa-se uma diferença mais significativa (de 13%) nos ensaios com KOH, o que contraria o expectável.

Os resultados apresentados na figura anterior estão de acordo com os da bibliografia, representados na Figura 2.18. Nesta figura observa-se que o rendimento aumenta com a temperatura, atingindo um máximo a 60°C. Para temperaturas superiores a esta assiste-se a uma ligeira diminuição do rendimento. Apesar dos ensaios experimentais deste trabalho terem sido realizados com uma massa de catalisador diferente da utilizado por Leung e Guo (2006), em ambos os casos se assiste a uma diminuição do rendimento da reacção quando a temperatura varia de 60 para 70°C. Nestes dois ensaios teria sido importante analisar o teor em ésteres de cada uma das amostras, no sentido de despistar qualquer suspeita sobre diferentes graus de pureza do biodiesel. Estes poderão justificar a diferença de valores obtidos no rendimento do processo.

A comparação das Figura 4.9a e Figura 4.9b não permite avaliar a influência da natureza do catalisador no rendimento do processo *per si*, uma vez que os ensaios decorreram a diferentes razões mássicas de catalisador. No entanto, é curioso verificar que os rendimentos observados a 60°C são muito semelhantes, diferindo em 2%.

4.3.1.3 Razão molar metanol:OAU

O estudo da influência da razão molar metanol:OAU no processo de produção de biodiesel a partir de OAU foi outro dos parâmetros estudados na catálise homogénea alcalina, quer para o catalisador NaOH quer para o KOH. Para ambos foram testadas duas razões molares e os resultados podem ser visualizados na Figura 4.10 e Figura 4.11.

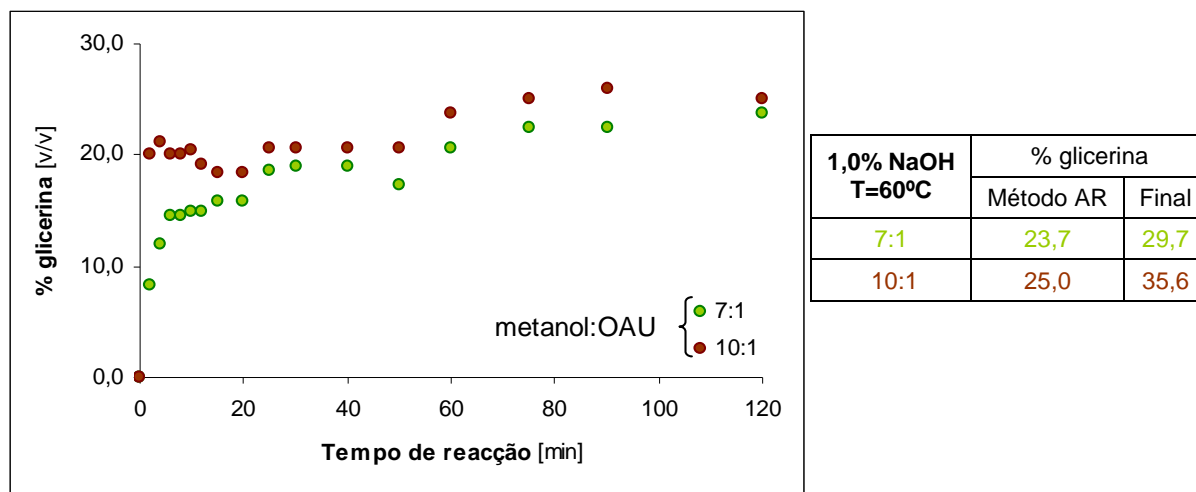


Figura 4.10 Efeito da razão molar metanol:OAU na reacção catalisada por 1,0% NaOH, $T = 60^{\circ}\text{C}$ (Ensaio 3 e 5).

Na figura anterior a série correspondente à maior razão molar metanol:OAU apresenta percentagens de glicerina significativamente superiores à série restante. No entanto, verifica-se que, no final, ambas tendem para o mesmo valor, ou pelo menos para um valor muito próximo.

Para os momentos iniciais do ensaio realizado com razão molar de 10:1, observa-se uma elevada velocidade da reacção, sendo que todos os pontos iniciais apresentam uma percentagem de glicerina de cerca de 20%. Salienta-se contudo que, devido ao elevado excesso de metanol usado neste ensaio e a sua maior afinidade para a glicerina, estes valores podem estar sobrestimados.

É no entanto possível comprovar que a razão molar metanol:OAU influencia a velocidade da reacção. Tal facto era já esperado, dado que esta é favorecida pelo aumento da concentração de pelo menos um dos reagentes. Realça-se o facto da razão estequiométrica da reacção de transesterificação ser de 3:1, estando-se nestes casos a operar com valores 2,3 e 3,3 vezes superiores.

No que se refere à percentagem de glicerina “Final” verifica-se que as diferenças observadas entre os dois ensaios são superiores às observadas na última amostragem do método AR, havendo um desvio, entre as duas medições, de 26% no ensaio 2 e 43% no ensaio 5.

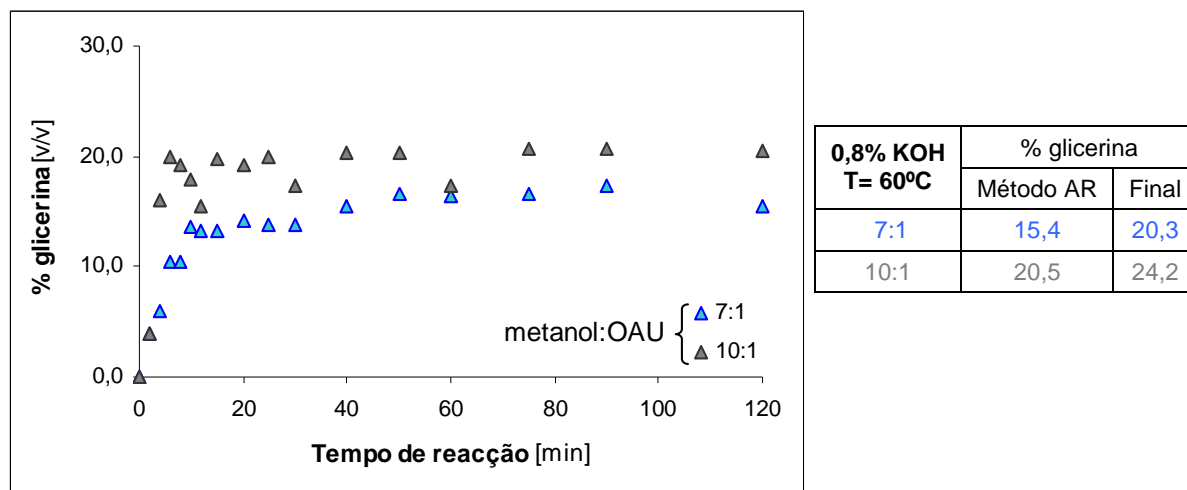


Figura 4.11 Efeito da razão molar metanol:OAU na evolução da reacção catalisada por 0,8% KOH, $T = 60^{\circ}\text{C}$ (Ensaio 8 e 9).

Aquando a utilização de KOH as conclusões são bastante semelhantes às tecidas para o catalisador NaOH, sendo o ensaio conduzido com maior razão molar metanol:OAU aquele que apresenta maior velocidade da reacção. Contudo, neste caso, a diferença observada na percentagem final de glicerina, entre as duas séries, é ligeiramente superior. Por outro lado, os valores obtidos pelos dois métodos, apresentados na tabela contígua à figura, apresentam menores desvios, cerca de 18 a 32%, sendo no entanto igualmente significativos.

Perante tais desvios, assume-se que estes possam ser indicativos de que, aquando o término da reacção, o sistema ainda não se encontrava em estado estacionário. No entanto, de acordo com as figuras anteriores, o estado estacionário parece ter sido atingido por volta dos 80 minutos (para ambos os catalisadores).

Salienta-se que, somente nos testes realizados com uma razão molar metanol:OAU de 10:1 foi possível recuperar algum metanol no final da reacção. Este metanol foi apenas recuperado da fase mais densa, correspondente à glicerina (vide Tabela 4.12), o que, como já foi referido, poderá estar a sobrestimar os valores da percentagem de glicerina obtidos pelo método AR.

Para uma avaliação mais completa dos resultados procedeu-se ao cálculo do rendimento do processo. A tabela seguinte apresenta os dados necessários ao referido cálculo.

Tabela 4.11 *Massa de biodiesel purificado obtido nos ensaios de avaliação do efeito da razão molar metanol:OAU.*

Catalisador	Ensaio	Razão molar metanol:OAU	m _{Biodiesel purificado} [g]
NaOH	2	7:1	146,175
	5	10:1	147,835
KOH	8	7:1	174,627
	9	10:1	172,991

A figura abaixo apresenta os resultados obtidos pela aplicação da Equação 4.1.

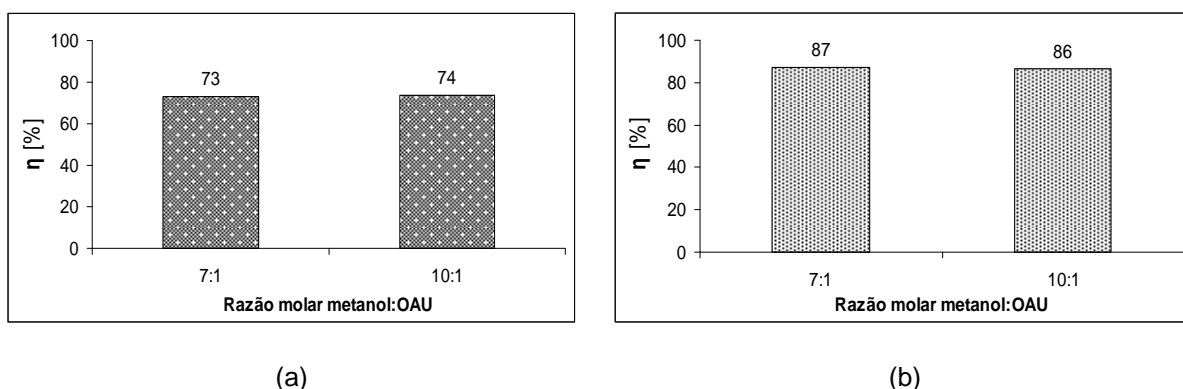


Figura 4.12 *Influência da razão molar metanol:OAU no rendimento do processo, $T = 60^\circ\text{C}$: (a) 1,0% NaOH; (b) 0,8% KOH.*

Observa-se que a razão molar metanol:OAU não tem influência no rendimento do processo, uma vez que, para ambos os catalisadores, as diferenças são da ordem de 1%. Verifica-se portanto que a razão molar metanol:OAU apenas influencia a velocidade da reacção.

É no entanto de salientar que, os rendimentos alcançados com KOH são cerca de 13% superiores aos atingidos com o NaOH, facto este contrário ao obtido aquando a análise da percentagem de glicerina no final da reacção, em que era dada a indicação que o maior rendimento seria alcançado pelo uso do NaOH.

Leung e Guo (2006) assumem o KOH como o catalisador que permite uma melhor separação de fases, pelo que as diferenças encontradas para o rendimento do processo se podem dever a este facto.

Ressalta-se que, segundo os mesmos autores, a partir da razão molar metanol:OAU de 7:1 não se verifica um incremento do rendimento da reacção (vide Figura 2.4), o que mais uma vez valida os resultados obtidos.

4.3.1.4 Resumo de resultados experimentais complementares

Ao longo da realização dos ensaios referidos anteriormente foram registados os principais resultados, relativos à fase de reacção e etapa de lavagem. Os mais relevantes encontram-se resumidos na tabela seguinte.

Tabela 4.12 Resultados obtidos na etapa de purificação do biodiesel produzido por catálise homogénea alcalina.

					Lavagens					
		V _{metanol recuperado} [mL]		1 ^a		2 ^a		3 ^a		
Ensaio	Temperatura	Biodiesel	Glicerina	V [mL]	pH	V [mL]	pH	V [mL]	pH	
1	a	0,0	0,0	100	12	100	7	100	6	
	b	0,0	0,0	75	12	75	7	75	6	
2	a	0,0	0,0	100	12	100	7	100	6	
	b	0,0	0,0	80	12	80	7	80	6	
3	a	0,0	0,0	90	12	100	7	110	6	
	b	0,0	0,0	70	12	70	7	70	6	
4	a	0,0	0,0	100	12	100	7	100	6	
	b	0,0	0,0	70	12	90	7	90	6	
5	a	0,0	7,0	100	12	100	7	100	6	
	b	0,0	6,0	80	12	80	7	*		
6	a	0,0	0,0	100	12	100	7	100	6	
	b	0,0	0,0	70	12	70	7	70	6	
7	a	0,0	0,0	100	12	100	7	100	6	
	b	0,0	0,0	70	12	70	6	70	6	

Tabela 4.12 Resultados obtidos na etapa de purificação do biodiesel produzido por catálise homogénea alcalina (continuação).

					Lavagens							
					V _{metanol recuperado} [mL]		1 ^a		2 ^a		3 ^a	
Ensaio	Temperatura	Biodiesel	Glicerina	V [mL]	pH	V [mL]	pH	V [mL]	pH	V [mL]	pH	
8	a	55-64°C	0,0	0,0	100	12	100	6	-	-	-	
	b		0,0	0,0	70	12	70	6	-	-	-	
9	a	53-63°C	0,0	6,6	100	12	100	7	100	6	6	
	b		0,0	11,4	80	12	80	7	80	6	6	
10	a	65-74°C	0,0	0,0	100	12	100	6	-	-	-	
	b		0,0	0,0	70	12	70	6	-	-	-	

* Partiu-se o copo que continha a amostra, com a sua total perda.

Os campos tracejados (-) indicam que não foi necessário efectuar a respectiva lavagem, uma vez que a água resultante da 2^a lavagem se encontrava completamente límpida e o seu pH igual ao da água destilada usada na referida lavagem.

Relativamente ao volume de metanol recuperado, verifica-se que só foi possível recuperar algum do excesso de metanol nos ensaios que decorreram com uma razão molar metanol:OAU de 10:1. Nestes ensaios o metanol foi recuperado da fase da glicerina, enquanto que do biodiesel não foi possível recuperar qualquer volume deste reagente. Tal facto confirma que o metanol tem maior afinidade para a glicerina devido ao facto de serem ambos polares.

No que diz respeito às lavagens, estas foram realizadas com um volume de água destilada (a 50°C) correspondente a cerca de 50% do volume de biodiesel a purificar. Uma vez que na série “a” o biodiesel foi sempre lavado com 100 mL de água, procedeu-se a uma relação equivalente para que a série “b” fosse lavada com uma igual proporção de água. Por exemplo, para o ensaio 1, série “a”, utilizou-se 100 mL de água destilada para 204 mL de biodiesel. No entanto, como o volume de biodiesel no final da série “b” era de 146 mL procedeu-se à seguinte relação (Equação 4.3):

$$V_{\text{água lavagem ensaio (b)}} [\text{mL}] = \frac{V_{\text{biodiesel ensaio (b)}} [\text{mL}] \times V_{\text{água lavagem ensaio (a)}} [\text{mL}]}{V_{\text{biodiesel ensaio (a)}} [\text{mL}]} \approx 75 \quad (4.3)$$

Os volumes de água de lavagem apresentados na Tabela 4.12 dizem respeito aos recuperados após cada etapa de lavagem. Verificou-se que, em todos os casos, o pH da água resultante da primeira lavagem era de 12, indicando assim a presença de muito catalisador. Este resíduo era normalmente muito branco, com viscosidade variável entre os vários ensaios. Naqueles que decorreram com menores massas de catalisador, este resíduo era normalmente mais fluido, com uma coloração branca mais transparente.

As lavagens foram levadas a cabo até que a água resultante se apresentasse com pH próximo do valor da água destilada, de forma a garantir a remoção do excesso de catalisador, e límpida (indicando a remoção de outras impurezas). Verificou-se que somente em dois casos não foi necessário efectuar a terceira lavagem, nos ensaios 8 e 10, que por sua vez foram ambos realizados com KOH como catalisador.

Observou-se que a temperatura ambiente afectava a separação de fases (biodiesel/glicerina e biodiesel/águas de lavagem). Os ensaios apresentados foram realizados no início do semestre, altura em que a temperatura do laboratório rondava os 7-10°C. Observou-se que o biodiesel se tornava “gelatinoso” a estas temperaturas, registando-se a formação de coágulos que dificultavam a separação de fases, tornando consequentemente o biodiesel muito mais viscoso. Este fenómeno está de acordo com o referido na bibliografia consultada^[3] e deve-se facto de alguns ésteres solidificarem a temperaturas ambiente mais baixas.

4.3.1.5 Avaliação da fiabilidade do Método AR e Final

O método utilizado para acompanhar a reacção de transesterificação – Método AR – monitorizava um dos produtos da mesma, a glicerina. Sabe-se que a evolução de uma reacção pode ser levada a cabo acompanhando os produtos e/ou os reagentes. Por outro lado, a formação de um dos produtos é proporcional, pela estequiometria da reacção, à formação dos restantes.

O método utilizado monitorizou a formação de glicerina, produto este que não se encontrava na sua forma pura, podendo conter restos de catalisador, metanol, etc. Para avaliar a fiabilidade deste método foram realizadas análises de cromatografia gasosa (CG) a 5 amostras de biodiesel purificado, correspondentes aos ensaios 1a, 1b, 2a, 3a e 6a (vide Tabela 4.13). A análise em CG permite determinar a concentração dos outros produtos da reacção (ésteres), sendo mais exacta.

A comparação entre os ensaios 1a e 1b permite avaliar se a percentagem final de ésteres é influenciada pela constante abertura do reactor para a retirada de amostragens e eventual perda de metanol por volatilização. A comparação entre os ensaios 1a, 2a e 3a permite averiguar se a tendência observada pelo Método AR se confirma pela análise em CG. O ensaio 6a é analisado para comparação com o ensaio 2a, uma vez que pelo método utilizado apresentaram percentagens de glicerina muito semelhantes.

Nesta análise por CG procedeu-se à adição um pequeno volume de amostra (5 ou 6 μL) a 100 μL de solução padrão interno (solução de metil heptadecanoato, 10 mg/mL) e 200 μL de solvente (n-heptano). De seguida, 0,5 μL da solução preparada anteriormente foram injectados no cromatógrafo. Os resultados obtidos encontram-se sumariados na Tabela 4.13, sendo a concentração em ésteres calculada através da Equação 3.12. Neste caso a $m_{\text{amostra 2}}$ corresponde à massa de amostra pesada.

Tabela 4.13 Resultados obtidos por CG a amostras de biodiesel obtidas por catálise homogénea e comparação com os resultados obtidos pelo Método AR.

Ensaio	V_{amostra} [μL]	m_{amostra} [g]	$A_{\text{Pico padrão interno}}$	$A_{\text{Total ésteres}}$	$C_{\text{ésteres}}$ [%]	% glicerina _{Final} [v/v]
1a	5	0,0055	167946	958241	85,6	35,29
1b	6	0,0062	445687	2851485	87,1	31,51
2a	6	0,0063	199349	1245937	83,3	29,41
3a	6	0,0055	679286	3972850	88,2	26,36
6a	6	0,0065	286824	1868470	84,8	28,57

Pela análise da tabela anterior verifica-se que a concentração em ésteres nos vários ensaios não segue uma tendência semelhante à percentagem de glicerina.

No que diz respeito ao ensaio 1, série “a” e “b”, uma vez que pelo método AR se obteve maior percentagem de glicerina na série “a”, era previsto que a análise em CG mostrasse maior concentração em ésteres para esta série. No entanto, a concentração em ésteres é maior na série “b”, apesar de esta ter sido sujeita a amostragens frequentes e possivelmente a uma maior perda de metanol por volatilização.

Na comparação da relação entre os ensaios 1a, 2a e 3a, mais uma vez, a análise por CG contraria os resultados experimentais obtidos pelo método AR. Como já foi referido, sendo ambos produtos da reacção, era esperado que o ensaio com maior percentagem de glicerina apresentasse igualmente maior concentração em ésteres, o que não se verificou.

Comparando os ensaios 2a e 6a, observa-se que as diferenças entre eles são de facto pouco significativas. Contudo, a percentagem de glicerina é ligeiramente superior no ensaio 2a, enquanto que pela análise por CG verifica-se que a conversão é ligeiramente superior no ensaio 6a.

Resumidamente, conclui-se que o método utilizado para acompanhar a extensão da reacção não permite a obtenção de resultados inequívocos. Apesar de ser reprodutível (vide Anexo C), os resultados finais obtidos raramente são confirmados pela análise por CG, análise esta bastante mais rigorosa. Contudo, o referido método permitiu o acompanhamento da velocidade da reacção e confirmação de alguns pressupostos, tais como:

- a velocidade da reacção é influenciada pela temperatura (vide Figura 4.5), sendo que após o estado estacionário a conversão alcançada é muito semelhante;
- o aumento da concentração de metanol provoca um aumento da velocidade da reacção.

Assim, conclui-se que o método utilizado é um bom indicador da evolução da velocidade da reacção, porém possui algumas limitações que se prendem sobretudo com o facto da glicerina poder conter subprodutos da reacção, bem como algum metanol, conduzindo desta forma a uma sobrestimativa de valores.

4.3.2 Catálise heterogénea

Para o estudo da catálise heterogénea utilizou-se uma montagem experimental semelhante à usada na catálise homogénea alcalina. Os catalisadores estudados foram duas resinas: a Dowex[®] Monosphere 550A – OH e a Amberlyst[®] 15. A duração de cada ensaio foi de 72 horas, uma vez que a reacção de transesterificação catalisada por resinas é bastante morosa.

Neste tipo de catálise, o método de acompanhamento da reacção utilizado foi diferente do usado na catálise homogénea alcalina, baseando-se na evolução da concentração em ésteres na mistura reaccional ao longo do tempo. Para tal, procedeu-se à retirada de amostras, seguindo o procedimento descrito na secção 3.3.4.2.

A Figura 4.13 ilustra a reacção de transesterificação com as duas resinas estudadas, no início e no fim. Salienta-se o facto de que a reacção decorreu em reactores isolados termicamente, tendo o isolante sido removido apenas para efectuar o registo fotográfico. Na referida figura também pode ser visualizado o esquema experimental usado na silição da amostra (Figura 4.13c).

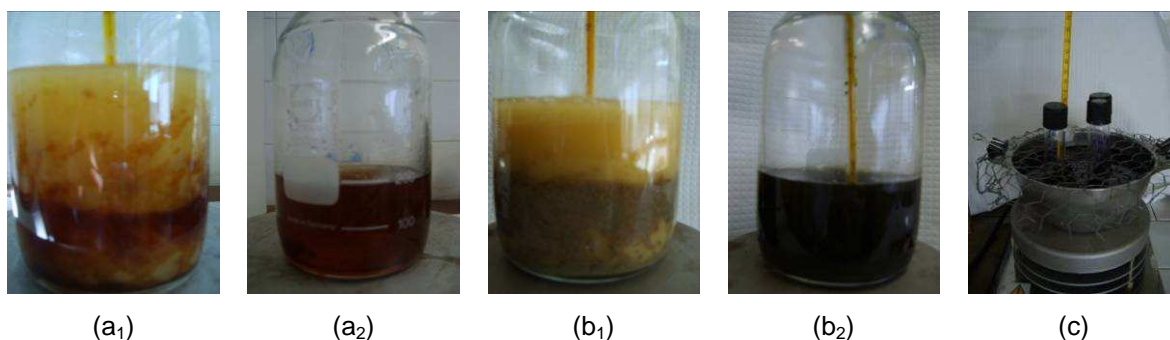


Figura 4.13 Fotografia de algumas etapas envolvidas na catálise heterogénea: (a) Reacção de transesterificação com resina Dowex[®] Monosphere 550A–OH: (1) início, (2) final; (b) Reacção de transesterificação com resina Amberlyst[®] 15: (1) início, (2) final; (c) banho de óleo usado na silição das amostras. $T = 70^{\circ}\text{C}$, metanol:OAU=30:1.

Foram realizados três ensaios, com os quais se pretendia avaliar o efeito da natureza do catalisador, bem como influência da sua massa na velocidade e extensão da reacção. A resina Dowex[®] Monosphere 550A – OH foi a escolhida para a avaliação do efeito da razão mássica de catalisador:OAU tendo sido realizados dois ensaios: ensaio 11 (6%, m/m) e ensaio 12 (10%, m/m). A escolha desta resina deveu-se ao facto de, na bibliografia consultada, esta ser pouco explorada, comparativamente à Amberlyst[®] 15.

O estudo da influência da natureza (ácida/básica) da resina efectuou-se pela realização de um ensaio com a resina Dowex[®] Monosphere 550A – OH (de natureza básica) e a resina Amberlyst[®] 15 (de natureza ácida), sujeitas às mesmas condições operacionais.

A Figura 4.14 ilustra a evolução do rendimento em ésteres ao longo do tempo para os três ensaios acima referidos. Nessa figura verifica-se que, para a mesma razão mássica de catalisador, a reacção catalisada pela resina Amberlyst[®] 15 (ensaio 13) apresenta uma velocidade de reacção bastante superior à catalisada pela Dowex[®] Monosphere 550A – OH (ensaio 11), pelo que se conclui que a resina ácida é preferível à resina básica estudada.

Quanto ao efeito da razão mássica de catalisador (6% e 10% de Dowex), verifica-se que na gama estudada, não se registam influências significativas na velocidade de reacção, observando-se que o ensaio realizado com menor massa de catalisador é o que apresenta uma maior velocidade inicial de reacção, bem como um rendimento final superior. Tal facto não está de acordo com o esperado, e como tal, seria recomendável repetir estes dois ensaios. Para ambos os ensaios, após as 48 horas de reacção esta já se encontra em estado estacionário.

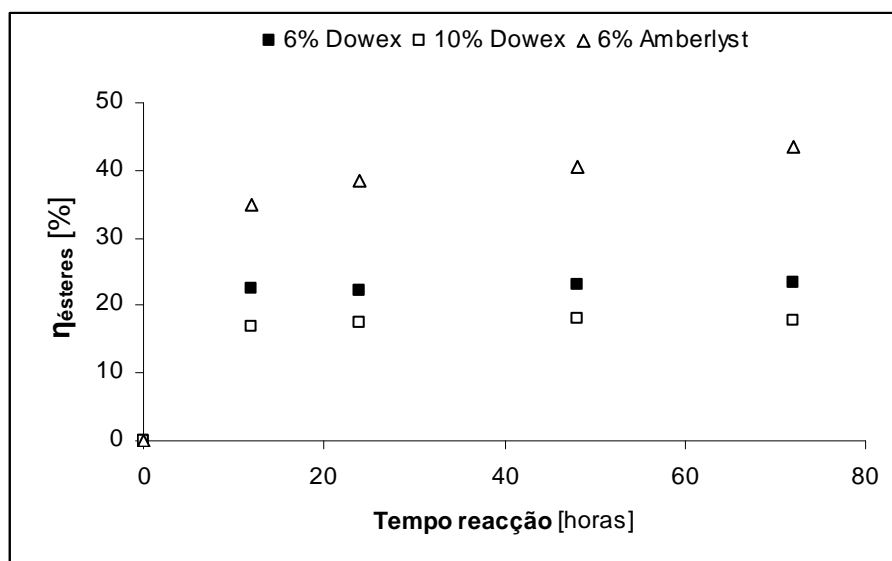


Figura 4.14 Evolução do rendimento em ésteres nos testes de catálise heterogénea, $T = 70^{\circ}\text{C}$, razão molar metanol:OAU=30:1.

Nota: aquando as amostragens não se efectuou a extracção do metanol presente na amostra, uma vez que não era praticável evaporar o álcool num volume de amostra tão pequeno.

A Tabela 4.14 apresenta os principais resultados obtidos nestes ensaios, de onde se destaca o rendimento em ésteres, calculado pela seguinte equação:

$$\eta_{\text{ésteres}} [\%] = \frac{m_{\text{mistura reaccional}} \times C_{\text{ésteres}} [\%]}{m_{\text{OAU}}} \quad (4.4)$$

Onde $m_{\text{mistura reaccional}}$ representa a massa total da mistura reaccional, que pelo princípio da conservação da massa será igual à massa inicial dos reagentes (OAU e metanol).

Pela análise dos resultados Tabela 4.14, verifica-se que o ensaio 13 (resina Amberlyst® 15) decorreu com uma maior variação de temperatura.

Nos três ensaios realizados, a maior variação de temperatura ocorreu nos instantes iniciais, devido à adição de um elevado volume de metanol (que se encontrava à temperatura ambiente) ao OAU que se encontrava à temperatura pré-estabelecida para a realização do ensaio. À semelhança da catálise homogénea alcalina, a velocidade de agitação foi mantida constante para todos os ensaios, a 400 rpm.

Tabela 4.14 Resultados obtidos na catálise heterogénea.

Ensaio	Temperatura [°C]	V _{metanol recuperado} [mL]	C _{ésteres na mistura final} [%]	$\eta_{\text{ésteres}}$ [%]
11	65-74	0	11,2	23,4
12	64-75	0	8,5	17,7
13	65-82	0	20,8	43,4

Após o término da reacção, procedeu-se à filtração do catalisador, e a mistura foi deixada a repousar de forma a que fosse possível ocorrer a separação de fases. No entanto, após longos períodos de repouso, não se observou qualquer separação. Recorreu-se a processos de centrifugação, filtração sobre sílica gel e adição de glicerina pura à mistura, não se obtendo contudo resultados satisfatórios. No Anexo D são apresentados, em maior detalhe, os resultados experimentais obtidos pela catálise heterogénea.

No que diz respeito ao metanol, verificou-se que, apesar de se ter usado uma razão molar metanol:OAU bastante elevada, não foi possível recuperar qualquer volume deste reagente no final da reacção. Tal poderá estar relacionado com o facto das tampas utilizadas nestes ensaios não selarem completamente o frasco (devido à presença do termómetro), permitindo a evaporação de metanol durante o longo período em que decorreu cada ensaio. Contudo, parece pouco provável que este facto justifique a evaporação de uma quantidade tão significativa de metanol. Para evitar possíveis perdas deste álcool por evaporação, após a mistura dos reagentes os frascos deveriam ter sido selados com as tampas originais. Outra hipótese seria recorrer ao uso de outro método/equipamento na realização dos referidos ensaios, preferencialmente que permitisse a recolha de amostras sem a necessidade de abrir o reactor.

A não recuperação de metanol no final da reacção poderá também dever-se à formação de uma mistura azeotrópica entre o metanol e algum(ns) componente(s) da mistura. A ter acontecido isto, o metanol não se consegue separar por destilação, visto a fase líquida e a fase de vapor possuírem a mesma composição (Becker *et al.*, 1997). Ou seja, os componentes da mistura comportam-se como um só.

Relativamente à percentagem de ésteres e/ou rendimento na mistura final, as conclusões são as já referidas aquando a análise da Figura 4.14.

Aquando a revisão bibliográfica, verificou-se que, na catálise homogénea, os catalisadores ácidos apresentavam velocidades de reacção muito inferiores aos alcalinos (vide secção 2.3.3.1). Assim, seria razoável admitir que na catálise heterogénea, a resina ácida (como é o caso da Amberlyst® 15), apresentasse uma velocidade de reacção inferior à da resina básica, como a Dowex®. Contudo, atendendo aos resultados obtidos neste trabalho, isso não acontece. A resina básica, Dowex® Monosphere 550A – OH apresenta menor velocidade de reacção, bem como um menor rendimento em ésteres.

4.3.3 Catálise enzimática

O estudo da catálise enzimática recaiu sobre três enzimas: Lipozyme® TL IM, Lipozyme® RM IM e Novozyme® 435. Realizaram-se 5 ensaios, onde se avaliaram os parâmetros: natureza do catalisador, método de adição de metanol por estágios *versus* presença de solvente e a influência da polaridade do solvente.

As enzimas são catalisadores biológicos, bastante sensíveis a determinadas condições, como por exemplo, agitação e temperatura. Elas não podem ser sujeitas ao mesmo tipo de agitação usada nas catálises anteriores, sob pena de se desintegrarem. Por este motivo, adoptou-se um sistema com agitação orbital.

Como forma de maximizar o contacto entre os reagentes (OAU e metanol) e o catalisador (sólido mais denso que a mistura OAU+metanol), usaram-se balões de Erlenmeyer de 1L, com uma base larga, no processamento da reacção. Os Erlenmeyer foram selados com *parafilm* e a manutenção da temperatura foi conseguida colocando os reactores dentro de uma estufa, à temperatura de 40°C. O esquema experimental pode ser visualizado na fotografias da Figura 4.15.

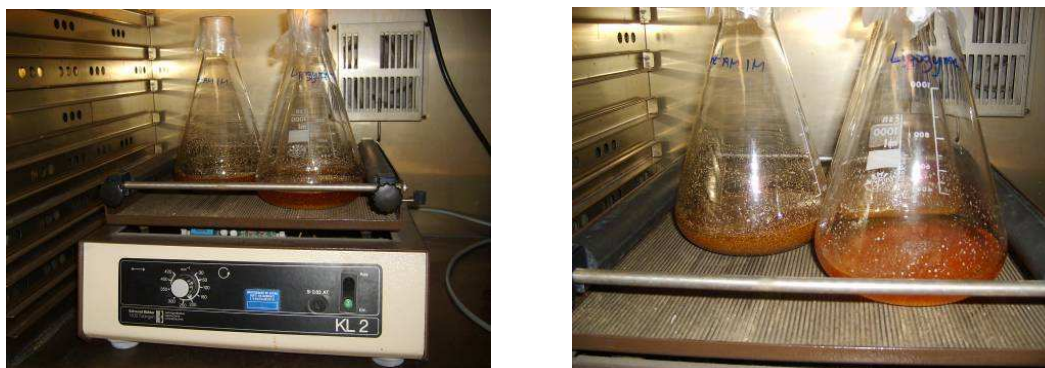


Figura 4.15 Fotografia do esquema experimental usado na reacção de transesterificação catalisada por enzimas.

O metanol é um álcool que, quando presente em concentrações elevadas junto das enzimas, provoca a sua inactivação. Por outro lado, é um reagente da reacção de transesterificação e como tal tem que estar presente no meio reaccional e em contacto com as enzimas. Para contornar o problema, na bibliografia (e.g. Halim e Kamaruddin, 2008, Shimada *et al.*, 2002, Watanabe *et al.*, 2000 e Li *et al.*, 2006) encontram-se alguns métodos que permitem o uso do metanol na catálise enzimática, nomeadamente: adição do álcool por estágios e uso de solventes. Neste trabalho foram testados ambos os métodos.

4.3.3.1 Método de adição de metanol por estágios

O método de adição de metanol em estágios foi testado com as três enzimas, sobre as mesmas condições: (i) Lipozyme[®] TL IM – ensaio 14, (ii) Lipozyme[®] RM IM – ensaio 15 e (iii) Novozyme[®] 435 – ensaio 16.

O acompanhamento da reacção foi feito através da monitorização do teor em ésteres na mistura reaccional, calculando-se posteriormente o rendimento em termos do mesmo produto. Os resultados dos três ensaios encontram-se apresentados na Figura 4.16, onde os momentos de adição de metanol são assinalados com setas.

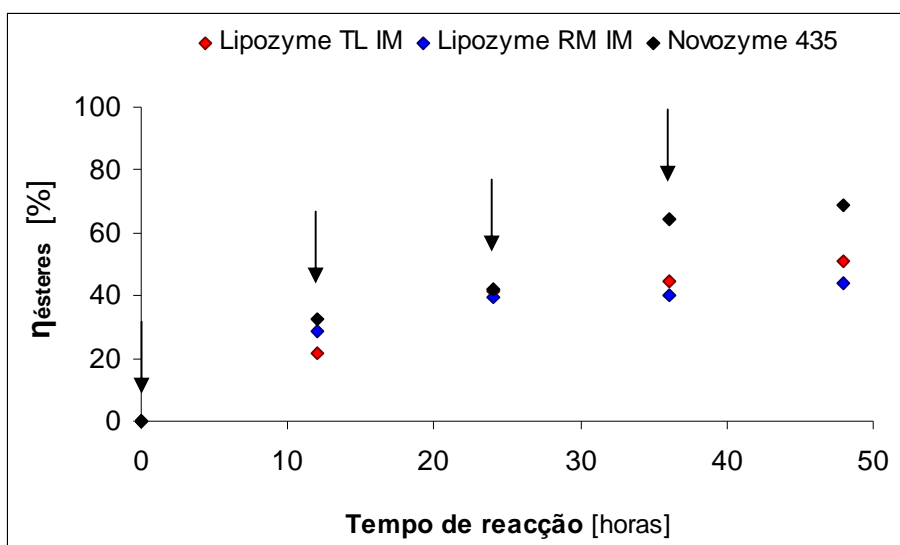


Figura 4.16 Influência do tipo de catalisador enzimático na velocidade da reacção de transesterificação catalisada pela Lipozyme[®] TL IM (Ensaio 14), Lipozyme[®] RM IM (Ensaio 15) e Novozyme[®] 435 (Ensaio 16), $T = 40^{\circ}\text{C}$, razão molar metanol:OAU=4:1 em quatro estágios, razão mássica de catalisador=10%.

Da análise da figura anterior verifica-se que a enzima que apresenta melhor desempenho é a Novozyme[®] 435, seguida da Lipozyme[®] TL IM e por fim a Lipozyme[®] RM IM. A Novozyme[®] 435 é a melhor nos dois aspectos analisados: velocidade de reacção e conversão final (rendimento). No que diz respeito às restantes, apesar da Lipozyme[®] TL IM apresentar maior conversão final, é a Lipozyme[®] RM IM que possui maior velocidade inicial de reacção. Os resultados apresentados estão de acordo com alguns estudos encontrados na bibliografia consultada (e.g. Deng *et al.*, 2005 e Bélafi-Bakó *et al.*, 2002), que apontam a Novozyme[®] 435 como a enzima com melhor desempenho, em condições semelhantes às executadas neste trabalho.

Verifica-se que todas as enzimas estudadas, às 12 horas de reacção apresentam já cerca de 50% da conversão final. Após as 24 horas de reacção só a Novozyme[®] 435 manifesta ainda um incremento de conversão significativo.

Às 48 horas de reacção, aquando o término dos três ensaios, verifica-se que nenhum tinha atingido estado estacionário dado que, entre as duas últimas amostragens o rendimento em ésteres varia de 4 a 6%.

No final da reacção o catalisador foi extraído da mistura reaccional por filtração, após o que esta foi deixada em repouso. Mais uma vez, não se verificou qualquer separação de fases, mesmo após centrifugação, filtração sobre sílica gel e adição de glicerina pura à mistura da qual se pretendia separar a glicerina.

A tabela seguinte resume as condições em que decorreram os ensaios apresentados, bem como os principais resultados.

Tabela 4.15 Resultados obtidos para a catálise enzimática com adição de metanol por estágios.

Ensaio	Temperatura [°C]	Agitação* [rpm]	V _{metanol recuperado} [mL]	C _{ésteres na mistura final} [%]	$\eta_{\text{ésteres}}$ [%]
14	40	200	0	44,7	51,1
15	40	200	0	38,4	43,9
16	40	200	0	60,3	69,0

* Agitação orbital

Para o cálculo do rendimento em ésteres ($\eta_{\text{ésteres}}$) aplicou-se a Equação 4.4.

Apesar do metanol ter sido utilizado em quantidade superior à estequiométrica, como se pode ver na tabela anterior, não foi possível recuperar, no final da reacção, o excesso usado. No que diz respeito ao rendimento em ésteres, verifica-se que a Novozyme® 435 é a que apresenta uma conversão superior (15 a 22%).

4.3.3.2 Método de adição de solvente

Os ensaios realizados com adição de solvente foram realizados apenas com a enzima Novozyme® 435.

Na bibliografia consultada não se encontrou um consenso quanto ao solvente mais adequado a usar na catálise enzimática com metanol. Perante este cenário, seleccionaram-se dois solventes com polaridades diferentes: o tert-butanol e o n-hexano para testar neste trabalho.

Os ensaios foram realizados nas mesmas condições de temperatura, agitação e razão mássica de catalisador que no método de adição de metanol por estágios, de forma a permitir a comparação entre eles. Os ensaios realizados na presença de solvente foram praticados com uma razão volumétrica de 0,75 v/v (em relação ao volume de OAU), tendo em consideração os dados apresentados na Figura 2.16.

A Figura 4.17 ilustra a evolução do rendimento em ésteres ao longo do tempo para os três ensaios realizados com a enzima Novozyme® 435, com adição de metanol por estágios (ensaio 16) e o método alternativo, de adição de um solvente (ensaio 17 – tert-butanol e ensaio 18 – n-hexano).

Considerando os resultados apresentados na referida figura verifica-se que o uso do solvente tert-butanol é preferível ao método alternativo de adição de metanol por estágios, apresentando uma velocidade de reacção muito superior.

Observa-se que às 12 horas de reacção, no ensaio com tert-butanol, o rendimento em ésteres é já bastante elevado, da ordem dos 80%. Seria interessante ter realizado amostragens mais frequentes nas horas iniciais, de forma a ter uma informação mais detalhada neste período em que se registam as maiores velocidades de reacção.

Quando comparado o método de adição de metanol por estágios com o ensaio desenvolvido na presença de n-hexano, verifica-se que a velocidade de reacção é significativamente superior no primeiro caso.

Das opções apresentadas o ensaio 18 é o que apresenta piores resultados, com uma velocidade da reacção e conversão bastante baixas.

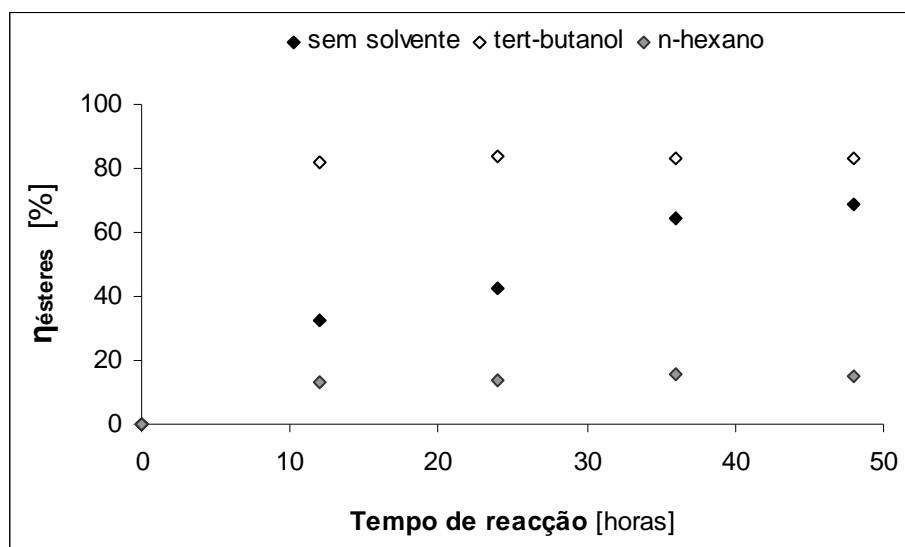


Figura 4.17 Avaliação do efeito da presença/ausência de um solvente na reacção de transesterificação, nos ensaios catalisados pela Novozyme[®] 435: sem solvente (Ensaio 16) e com os solventes tert-butanol (Ensaio 17) e n-hexano (Ensaio 18). $T = 40^{\circ}\text{C}$, razão molar metanol:OAU de 4:1 e razão mássica de catalisador de 10%.

Resumidamente, conclui-se que, quando o solvente é o adequado, obtêm-se maiores rendimentos e velocidades de reacção no método de adição de solvente do que no método de adição de metanol por estágios (para a enzima em estudo). Contudo, estas conclusões apenas se baseiam na cinética e rendimento da reacção, sendo necessário ter em consideração outros factores, como consumos energéticos e necessidade de uma unidade adicional para a extracção do solvente, por exemplo.

A Tabela 4.16 apresenta sumariamente os principais dados e resultados obtidos nos dois métodos (adição de metanol por estágios e uso de solvente), bem como a comparação entre dois solventes com polaridades diferentes (tert-butanol – polar e n-hexano – apolar).

Verifica-se que, no ensaio que decorreu na presença de tert-butanol não foi possível recuperar qualquer quantidade de solvente e/ou metanol no final da reacção. O “insucesso” na extracção do solvente poderá estar relacionado com o facto do tert-butanol ter um ponto de ebulição relativamente alto (cerca de 89°C), sendo difícil a sua recuperação no evaporador rotativo usado neste trabalho. Assim, para que fosse possível recuperar o solvente da mistura final seria mais conveniente realizar a extracção no evaporador sob vácuo, ou então num sistema com banho de parafina, de forma a permitir maiores temperaturas.

Tabela 4.16 Resultados obtidos nos ensaios catalisados pela Novozyme® 435 no método de adição por estágios e no uso de solvente.

Ensaio	Temperatura [°C]	Agitação [rpm]	Reagentes recuperados		C _{ésteres} na mistura final [%]	$\eta_{\text{ésteres}}$ [%]
			V _{solvente} [mL]	V _{metanol} [mL]		
16	40	200	NA	0	60,3	69,0
17	40	200	0	0	72,6	83,0
18	40	200	25		13,1	15,0

NA – Não aplicável

Da mistura final obtida no ensaio com n-hexano, apenas se recuperou 25 mL de solução. O referido volume não diz respeito apenas ao solvente, mas também a uma parte de metanol, uma vez que eram visíveis duas fases (compostos imiscíveis devido à diferente polaridade). Esta mistura dos dois produtos deve-se ao facto de possuírem pontos de ebulição muito semelhantes (metanol – 64,7°C e n-hexano – 69°C), dificultando a sua separação no evaporador rotativo. O facto de, no ensaio anterior (ensaio 17) não se ter recuperado metanol e neste (ensaio 18) sim, é indicativo da baixa conversão em ésteres obtida no ensaio 18. Como esta é significativamente baixa, o metanol não foi consumido na reacção de transesterificação, sendo posteriormente recuperado no evaporador rotativo, em mistura com o n-hexano.

É de referir que, o volume de biodiesel proveniente dos dois ensaios, apresentados anteriormente (ensaio 17 e 18), registou uma variação significativa antes e após a etapa de secagem na estufa. No entanto, o volume final, após secagem, era muito semelhante nos três casos (ensaios 16, 17 e 18), o que leva a crer que o solvente que não foi recuperado no evaporador rotativo foi removido em grande parte na estufa, a 105°C. No Anexo D apresentam-se em maior detalhe as condições operacionais, bem como os respectivos resultados dos ensaios realizados com recurso a catalisadores enzimáticos.

Por fim, comparando o rendimento em ésteres no final dos dois ensaios verifica-se que este é muito superior no ensaio que decorreu na presença de tert-butanol, pelo que se poderá afirmar que a utilização de um solvente moderadamente polar é preferível à utilização de um solvente apolar como o n-hexano (para o caso em estudo). Tal facto é concordante com o observado por Halim e Kamaruddin (2008).

Pelos resultados apresentados nas secções anteriores, verifica-se que a reacção de transesterificação não foi completa, uma vez que não se atingiram rendimentos de processo e/ou em ésteres de 100%. A caracterização do produto obtido permitirá uma melhor avaliação da sua qualidade.

4.4 Caracterização do biodiesel

A caracterização do biodiesel permite determinar a qualidade do combustível produzido, bem como a sua pureza.

O presente trabalho não tem como principal objectivo a caracterização do biodiesel obtido, contudo, a determinação de alguns parâmetros é fundamental para avaliar a extensão (rendimento) da reacção de transesterificação (e.g. teor em ésteres).

Como se verificou anteriormente no estudo dos catalisadores heterogéneos e enzimáticos, as amostras não foram sujeitas a qualquer processo de separação da glicerina (pelo menos com sucesso) ou outro tipo de purificação. Em suma, esta parte do trabalho faz mais sentido realizar-se para as amostras provenientes dos ensaios com catalisadores homogéneos alcalinos, uma vez que nestas conseguiu-se separar a glicerina do biodiesel e este último foi posteriormente purificado. Para as restantes amostras, a determinação de alguns parâmetros foi realizada por mera curiosidade.

A pureza/qualidade do biodiesel deve ser avaliada de acordo com a norma EN ISO 14214:2003, fazendo referência aos métodos/técnicas experimentais usados na caracterização segundo os vários parâmetros. Neste trabalho, devido à inexistência de vários equipamentos, apenas foi possível a determinação de alguns dos parâmetros pela referida norma, nomeadamente: teor em ésteres (EN 14103:2003), viscosidade (adaptado de NP EN ISO 3104:1999) e densidade (ISO 3675:1998).

4.4.1 Teor em ésteres

A determinação do teor em ésteres do biodiesel permite avaliar a pureza do combustível produzido. Segundo a norma europeia EN ISO 14214:2003, o valor mínimo para este parâmetro é de 96,5% m/m. Neste trabalho, a determinação do teor em ésteres seguiu o procedimento descrito na secção 3.3.1.6, cujos resultados se apresentam na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 *Teor de ésteres das amostras finais analisadas por cromatografia gasosa.*

Catalisadores	Ensaio	C _{ésteres} na mistura final [%]
Homogéneos	1	85,6
	2	83,3
	3	88,2
	6	84,8
Heterogéneos	11	11,2
	12	8,5
	13	20,8
Enzimáticos	14	44,7
	15	38,4
	16	60,3
	17	72,6
	18	13,1

Dos resultados expostos verifica-se que o biodiesel resultante da catálise homogénea alcalina é o que apresenta um teor em ésteres mais elevado. Tal facto não surpreende, uma vez que este produto foi sujeito a etapas de purificação (separação de fases, lavagem e secagem). Contudo, uma vez que não se atinge a pureza estabelecida na norma citada anteriormente, depreende-se que o rendimento da reacção não atingiu os valores necessários e/ou o processo de purificação não foi eficiente. Por outras palavras, a amostra analisada por CG poderá ainda conter mono, di e triglicerídeos que não reagiram, factor este traduzido no baixo rendimento em ésteres apresentado anteriormente. Estes compostos não são removidos pelas lavagens, sendo que nestas são apenas removidos os compostos polares como metanol, glicerina e outras impurezas.

Nos ensaios relativos às outras duas famílias de catalisadores, não foi possível efectuar a separação dos dois produtos da reacção. Como já referido, foram testados procedimentos de centrifugação, filtração sobre sílica gel e adição de glicerina pura ao sistema, não tendo sido, contudo, obtidos resultados satisfatórios. Desta forma, não se justifica a análise dos respectivos resultados apresentados na tabela anterior, uma vez que este parâmetro avalia a pureza do biodiesel e este não foi sujeito a qualquer etapa de purificação.

Em suma, verifica-se que nenhuma das amostras analisadas atinge o teor de ésteres mínimo (96,5% m/m) exigido pela norma EN ISO 14214:2003, pelo que o biodiesel produzido neste trabalho não apresenta condições para que possa ser utilizado, como biocombustível.

4.4.2 Viscosidade

A viscosidade das amostras de biodiesel foi determinada através de um viscosímetro “Cannon-Fenske”. As características deste instrumento, assim como o procedimento adoptado foram já apresentados na secção 3.3.1.1. A determinação da viscosidade foi levada a cabo após a secagem do produto em estufa, de forma a remover metanol e/ou solvente ainda presentes na mistura.

Os resultados obtidos para os dez ensaios de catálise homogénea encontram-se apresentados na Figura 4.18.

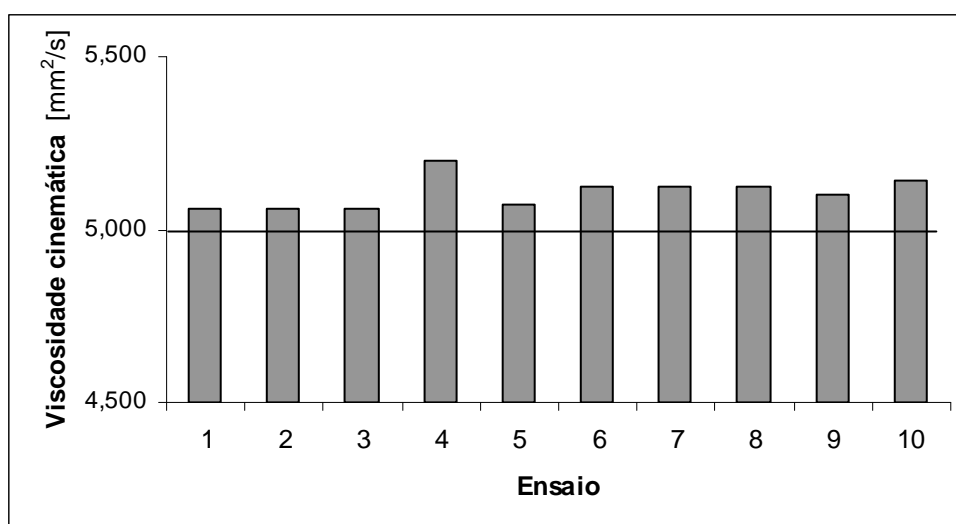


Figura 4.18 Viscosidade das amostras de biodiesel obtidas por catálise homogénea.

A figura revela que nenhuma das amostras de biodiesel cumpre os valores limite impostos pela norma EN ISO 14214:2003, cuja gama de variação é de 3,50 a 5,00 mm²/s. Todavia, os valores experimentais encontram-se muito perto do limite superior, excedendo-o, em média, 2%. Tal poderá significar que o biodiesel ainda contém glicerídeos que não reagiram e/ou glicerina (facto este confirmado pelo baixo teor em ésteres apresentado anteriormente).

Nestes ensaios verificou-se que a viscosidade do biodiesel é cerca de 10 vezes inferior à do OAU original, o que está muito próximo da relação obtida por outros autores, como por exemplo, Felizardo (2003) que registou um valor de 11.

Para os restantes ensaios respeitantes às catálises heterogénea e enzimática, uma vez que não foi possível separar os dois produtos da reacção, e em alguns casos, a conversão alcançada foi bastante baixa, a determinação da viscosidade não é relevante.

A título de curiosidade, da mesma forma que Felizardo (2003) avaliou uma eventual relação entre a viscosidade e a concentração de ésteres, procedeu-se à determinação da viscosidade das amostras obtidas por catálise heterogénea e de uma amostra obtida por catálise enzimática (ensaio 18). Para as restantes amostras não foi possível determinar a viscosidade uma vez que o seu valor se encontrava fora da gama de aplicação dos viscosímetros disponíveis.

A figura seguinte apresenta a relação obtida entre as referidas variáveis. Nesta representação considerou-se um ponto referente à viscosidade do OAU, com uma concentração de ésteres de 0%.

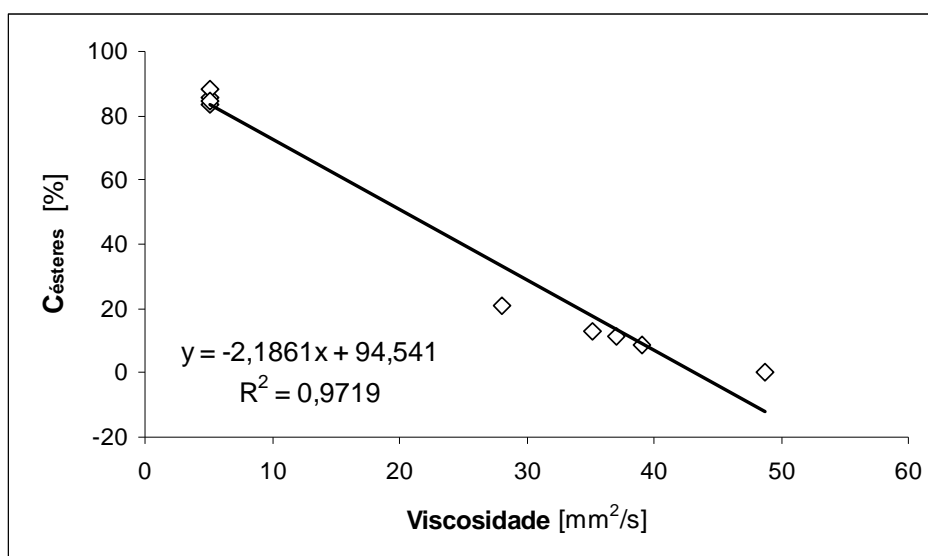


Figura 4.19 Relação entre a concentração de ésteres e a viscosidade de uma mistura de ésteres metílicos.

Observa-se a existência de uma relação linear entre a viscosidade e a concentração de ésteres, uma vez que o coeficiente de correlação é elevado. Assim, conclui-se que, através da viscosidade é possível ter uma noção da conversão da reacção. No entanto, dada a inexistência de dados no intervalo de 5 e 25 mm²/s, a fiabilidade das conclusões apresentadas pode ser posta em causa. Seria desejável dispor de um conjunto de dados mais alargado, bem como testar a reprodutibilidade desta relação e as condições para as quais é válida.

4.4.3 Densidade

A densidade do biodiesel foi determinada através de um densímetro, cujo procedimento experimental foi enunciado na secção 3.3.1.2.

A determinação foi efectuada à temperatura de 20°C, coincidente com a temperatura de calibração do densímetro. Assim, a expressão utilizada na correcção da densidade pela temperatura é indicada na norma ISO 3675. Esta norma foi elaborada para petróleo bruto e produtos líquidos de petróleo. Como em alguns casos a mistura contém elevadas quantidades de OAU a expressão de correcção para a temperatura pode não ser a mais adequada.

As Figura 4.20 e Figura 4.21 ilustram os resultados obtidos.

Pela análise da Figura 4.20 verifica-se que todas as amostras de biodiesel obtidas por catálise homogénea cumprem os limites impostos pela norma EN ISO 14214:2003, cujo valor mínimo é de 860g/L e máximo de 900g/L.

Quando analisados os valores da densidade do biodiesel dos ensaios obtidos por catálise heterogénea e enzimática (Figura 4.21), observa-se que os ensaios realizados com a enzima Dowex[®] Monosphere 550A – OH (ensaios 11 e 12), bem como o ensaio realizado com a enzima Novozyme[®] 435 na presença de n-hexano como solvente (ensaio 18) excedem os limites impostos pela referida norma. Mais uma vez, este resultado era previsível, uma vez que estes ensaios apresentaram baixas conversões, o que implica que a mistura final exiba uma grande quantidade de OAU, cuja densidade se supõe variar entre 913,439 e 937,7760 g/L (dependendo se a determinação é feita pelo uso de um densímetro ou picnómetro). A amostra relativa à resina Amberlyst[®] 15 possui uma densidade praticamente igual ao limite superior, enquanto que os restantes ensaios realizados com enzimas apresentam densidades com valores confortavelmente dentro da gama legislada.

Note-se que apenas o ensaio realizado com a Novozyme[®] 435 na presença de tert-butanol (ensaio 17), apresenta uma densidade semelhante à exibida pelos catalisadores homogéneos alcalinos. Tal facto é compreensível uma vez que esse ensaio é o único cuja concentração em ésteres se aproxima do valor atingido nos ensaios com os catalisadores homogéneos.

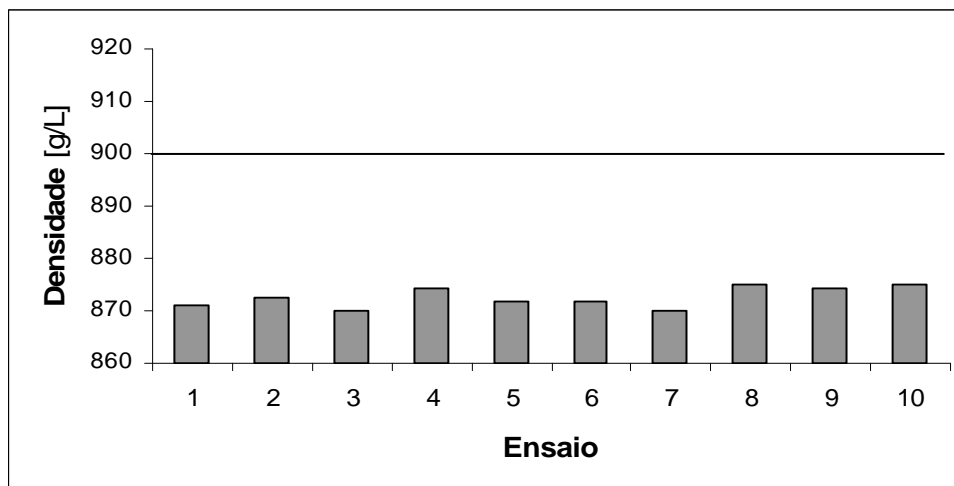


Figura 4.20 Densidade das amostras de biodiesel obtido por catálise homogénea.

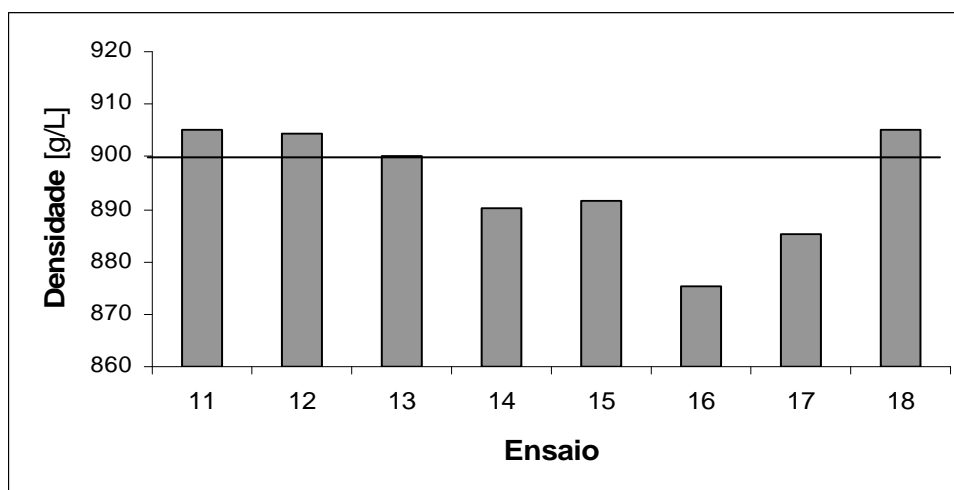


Figura 4.21 Densidade das amostras de biodiesel obtidas por catálise heterogénea e enzimática.

À semelhança do realizado para a viscosidade, também neste caso se representou graficamente a concentração de ésteres das amostras analisadas em função da respectiva densidade. Neste caso, são consideradas todas as amostras resultantes da catálise heterogénea e enzimática, bem como as amostras resultantes da catálise homogénea que foram sujeitas a análise por CG. Mais uma vez, considerou-se o valor da densidade do OAU (obtido pelo mesmo densímetro, igual a 913,439 g/L), com uma concentração de ésteres de 0%.

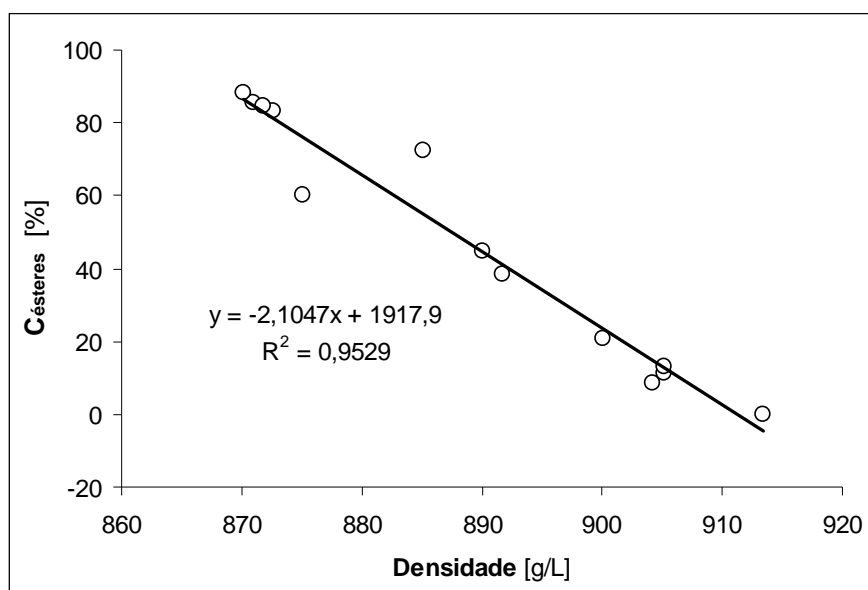


Figura 4.22 Relação entre a concentração de ésteres e a densidade de uma mistura de ésteres metílicos

À semelhança do observado para a viscosidade, verifica-se uma relação linear entre a densidade e a concentração em ésteres. Neste caso o coeficiente de correlação é ligeiramente inferior, sendo contudo elevado. No caso de se desprezarem os dois pontos mais afastados da recta, a equação obtida é: $y = -2,1592x + 1966,2$, sendo que o coeficiente de correlação sobe para 0,9939.

4.4.4 Valor ácido

A determinação do valor ácido é efectuada correntemente, especialmente aquando a catálise homogénea alcalina. Neste tipo de catálise é comum utilizar um ácido no processo de lavagens (de forma a neutralizar possíveis restos de catalisador), pelo que no final é necessário verificar se este foi completamente removido da solução. Neste trabalho, apesar de não se ter adoptado este procedimento no processo de lavagens, procedeu-se à determinação do valor ácido para todas as amostras dos 10 ensaios.

Para tal seguiu-se o procedimento descrito na secção 3.3.1.4.

A Figura 4.23 apresenta os resultados do valor ácido das amostras de biodiesel produzido por catálise homogénea alcalina, enquanto que a Figura 4.24 expõe os respeitantes às catálises heterogénea e enzimática.

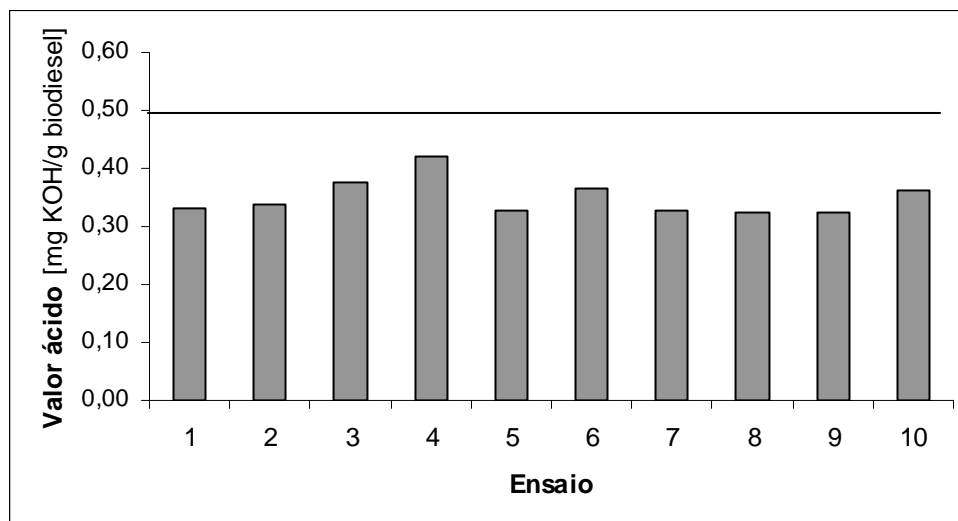


Figura 4.23 Valor ácido do biodiesel obtido por catálise homogénea alcalina.

Pela análise dos resultados apresentados na figura anterior, e comparando-os com os da figura seguinte, verifica-se que o biodiesel resultante da catálise homogénea alcalina possui um valor ácido bastante inferior à maioria dos obtidos por outro tipo de catálise, sendo que todas as amostras resultantes da catálise homogénea cumprem o valor limite imposto pela norma EN ISO 14214:2003 de 0,5 mg KOH/g de biodiesel.

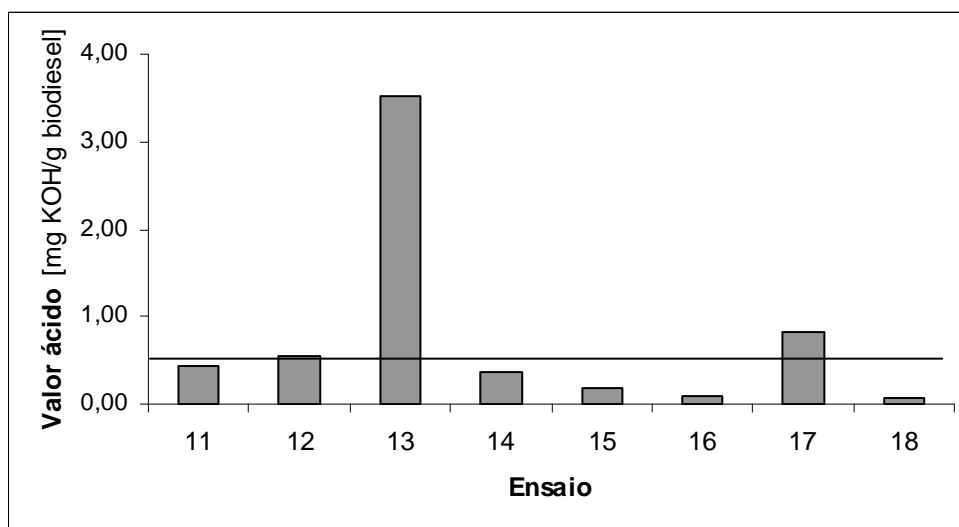


Figura 4.24 Valor ácido do biodiesel obtido por catálise heterogénea e enzimática.

Na determinação do valor ácido das amostras obtidas na catálise homogénea alcalina os volumes de titulante gastos por mililitro de amostra foram significativamente inferiores aos gastos na catálise heterogénea e enzimática. Assim, era espectável que o valor ácido fosse superior nestas últimas. Porém no cálculo do valor ácido propriamente dito, usando

a Equação 3.5, é necessário utilizar os valores de densidade apresentados na Figura 4.20 e Figura 4.21. Como a densidade das amostras obtidas por catálise heterogénea e enzimática são muito elevados comparativamente às restantes amostras, o valor ácido será afectado negativamente. Sendo assim, será mais correcto realizar uma análise em termos de volumes de titulante gastos na titulação de 1 mL de amostra. Na Tabela 4.18 são apresentados os referidos valores.

Tabela 4.18 *Volume de titulante gasto, por mililitro de amostra, para as amostras obtidas por catálise heterogénea e enzimática.*

Catalisador	Ensaio	V _{titulante gasto} [mL/mL de amostra]
Dowex® Monosphere 550A - OH	11	2,8
	12	3,6
Amberlyst® 15	13	22,7
Lipozyme® TL IM	14	2,3
Lipozyme® RM IM	15	1,2
Novozyme® 435	16	0,6
	17	5,1
	18	0,4

Verifica-se que a amostra obtida no ensaio 13 é a que consome maior volume de titulante. Dado que o catalisador usado neste caso é uma resina ácida, é compreensível que esta tenha libertado iões H^+ para a solução. Quando comparado o volume gasto neste ensaio (22,7 mL) com os gastos nas amostras dos ensaios que utilizaram uma resina básica (ensaio 11 e 12) verifica-se que o primeiro é de facto superior.

No que diz respeito aos catalisadores enzimáticos, sabe-se que estes além da reacção de transesterificação, também catalisam a reacção de esterificação. Assim, esperava-se que as misturas reaccionais finais desses ensaios consumissem um pequeno volume de titulante. Contudo, para o ensaio 17, isso não acontece.

Resumindo, admite-se que a incoerência dos dados apresentados se deva ao facto da caracterização destas amostras ter sido efectuada para uma mistura na qual não foi possível a separação de fases.

4.4.5 Valor de iodo

Como já foi referido, o valor de iodo traduz o nível de saturação da mistura de ésteres metílicos. Neste trabalho, este parâmetro foi estimado por CG, seguindo o procedimento apresentado na secção 3.3.1.7.

Uma vez que o referido método requer a análise cromatográfica, e esta não foi realizada para todas as amostras, apresenta-se de seguida o valor de iodo referente aos ensaios cujo produto final foi analisado por CG.

Tabela 4.19 Valor de iodo das amostras de biodiesel analisadas por cromatografia gasosa.

Catalisadores	Ensaio	Valor de iodo [g I ₂ /100 g biodiesel]
Homogéneos	1	92,36
	2	92,92
	3	91,56
	6	92,87
Heterogéneos	11	92,39
	12	92,95
	13	91,96
Enzimáticos	14	92,47
	15	92,43
	16	92,73
	17	92,97
	18	71,31

Pela análise dos valores de iodo apresentados na tabela anterior verifica-se que todas as amostras de biodiesel analisadas cumprem o limite máximo estabelecido pela norma EN ISO 14214:2003, de 120 g I₂/100 g de biodiesel.

Contudo, sabendo que o óleo vegetal virgem que esteve na origem da amostra de OAU utilizada neste trabalho é de amendoim, é possível estabelecer uma relação entre os valores obtidos e o valor de iodo deste óleo antes de qualquer processo de fritura (virgem). Na bibliografia^[4], encontram-se valores deste parâmetro para o óleo de amendoim que variam entre 80 – 106 g I₂/100 g de óleo, valores concordantes com os obtidos no presente trabalho, à excepção do obtido no ensaio 18.

Salienta-se contudo que os processos de fritura alteram o grau de saturação do óleo, sendo espectável que um óleo virgem possua um valor de iodo inferior ao mesmo óleo após a utilização para fritura.

4.4.6 Teor em sódio

A determinação do teor em sódio seguiu o procedimento descrito na secção 3.3.1.8 e foi levada a cabo para as amostras de biodiesel produzidas nos ensaios de 1 a 5, uma vez que estes foram os únicos em que se utilizou NaOH como catalisador.

Para a determinação da concentração de sódio nas amostras de biodiesel, é necessário a obtenção de uma curva de calibração. A figura seguinte apresenta a curva de calibração determinada por espectrofotometria de emissão atómica.

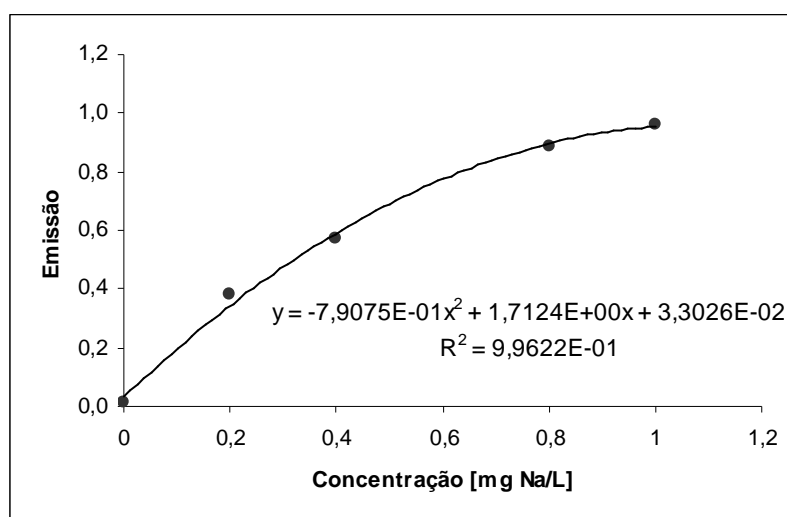


Figura 4.25 Curva de calibração do sódio obtida por espectrofotometria de chama a 589 nm.

Sendo a equação da referida curva do tipo:

$$Emissão = a.C_{Na}^2 + b.C_{Na} + c \quad (4.5)$$

Em que *Emissão* é o valor lido no espectrofotómetro, C_{Na} a concentração de sódio no balão de diluição (em mg Na/L) e *a*, *b* e *c* as constantes do polinómio. A relação entre a concentração de sódio e a emissão é traduzida numa curva e não numa recta devido à interferência da auto-ionização da água.

A Equação 4.5 permite determinar a concentração de sódio na solução analisada (preparada em ácido nítrico a 1%).

Aplicando a Equação 4.6, obtém-se a concentração de sódio na amostra de biodiesel.

$$C_{\text{Na}} [\text{mg Na/kg biodiesel}] = C_{\text{Na}} [\text{mg Na/L}] \times V_{\text{balão}} \times \frac{1}{m_{\text{biodiesel}}} \quad (4.6)$$

Onde $V_{\text{balão}}$ corresponde ao volume do balão de diluição para o qual foi recuperada a amostra de biodiesel depois de pirolisada.

Na Tabela 4.20 apresentam-se os dados obtidos durante o procedimento experimental, bem como o teor de sódio obtido para as várias amostras de biodiesel, usando NaOH como catalisador.

Tabela 4.20 *Dados relativos à determinação dos teores de sódio nas amostras de biodiesel obtidas na catálise por NaOH.*

Ensaio	Emissão atômica	C_{Na} [mg Na/L]	$m_{\text{biodiesel}}$ [g]	C_{Na} [mg Na/kg biodiesel]
1	0,405 ± 0,0005	0,245	0,504	12,15
2	0,636 ± 0,0005	0,443	0,518	21,36
3	0,416 ± 0,0019	0,253	0,516	12,27
4	0,411 ± 0,0031	0,249	0,508	12,28
5	0,664 ± 0,0043	0,471	0,502	23,45

Pelos resultados que constam na tabela anterior, e uma vez que o limite máximo estabelecido na norma EN ISO 14214:2003 é de 5 mg Na/kg biodiesel, verifica-se que nenhuma das amostras cumpre o referido limite. Contudo, o procedimento experimental adoptado não foi o proposto pela referida norma, pelo que, para uma comparação com os valores nela estabelecidos seria recomendável tê-la seguido. Porém, a indisponibilidade do equipamento necessário não o permitiu.

Observa-se que as amostras provenientes dos ensaios 3 e 4 são das que apresentam menor concentração de sódio, o que está de acordo com o esperado uma vez que foram os ensaios que decorreram com menor massa de catalisador. O ensaio 1, apesar de ser o que utilizou maior massa de catalisador, não é o que possui uma concentração de sódio maior, muito pelo contrário, é o que apresenta menor concentração.

Uma vez que todas as amostras foram sujeitas ao mesmo número de lavagens, a massa de catalisador usada na reacção é a única variável entre elas. No entanto, não é possível estabelecer qualquer correlação entre a massa de catalisador utilizada e o teor de sódio apresentado na Tabela 4.20.

4.4.7 Teor em potássio

A determinação do teor em potássio seguiu um procedimento igual ao adoptado na secção anterior. A curva de calibração obtida é apresentada na figura seguinte.

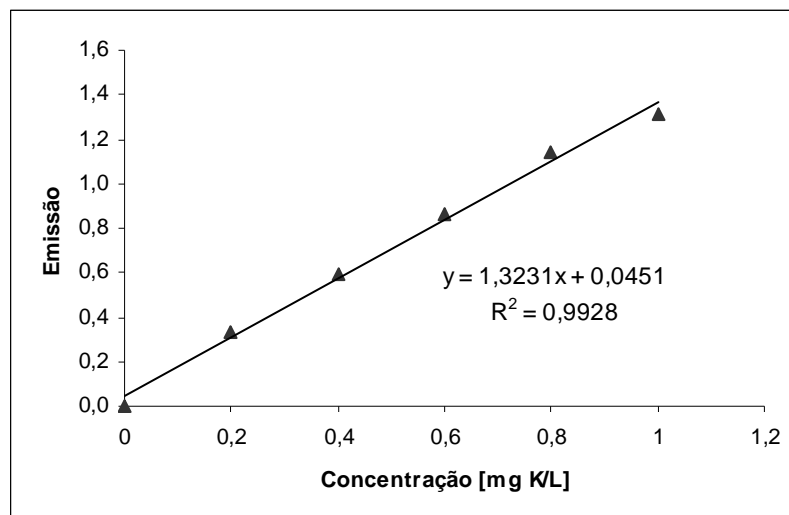


Figura 4.26 Curva de calibração do potássio obtida por espectrofotometria de chama a 766,5 nm.

Pelo que se obtém a seguinte equação para a recta:

$$Emissão = m.C_K + b \quad (4.7)$$

Onde *Emissão* é o valor lido no espectrofotómetro, C_K a concentração de potássio (em mg K/L), m o declive da recta e b a ordenada na origem.

Por fim, nas amostras de biodiesel, a concentração de potássio na amostra de biodiesel é dada por:

$$C_K[\text{mg K/kg biodiesel}] = C_K[\text{mg K/L}] \times V_{\text{balão}} \times \frac{1}{m_{\text{biodiesel}}} \quad (4.8)$$

A Tabela 4.21 apresenta os resultados obtidos aplicando as equações anteriores, partindo dos valores da análise por espectrofotometria.

Verifica-se que nenhuma amostra cumpre o limite máximo de 5 mg K/kg biodiesel imposto pela norma EN ISO 14214:2003.

No ensaio 6, ensaio que utilizou maior massa de catalisador (1,5% m/m) o valor obtido é cerca de 17 vezes superior ao limite máximo. O ensaio que apresenta menor concentração de potássio é o ensaio 9, ensaio que decorreu com uma massa de catalisador de apenas 0,8% m/m.

Tabela 4.21 Emissão atômica do potássio nas amostras de biodiesel e respectiva concentração em mg K/kg biodiesel.

Ensaio	Emissão atômica	C _K [mg K/L]	m _{amostra} [g]	C _K [mg K/kg biodiesel]
6	1,190 ± 0,0031	0,871	0,509	84,999
7	0,556 ± 0,0043	0,361	0,503	19,191
8	0,789 ± 0,0019	0,532	0,509	27,614
9	0,274 ± 0,0012	0,171	0,510	8,480
10	0,410 ± 0,0041	0,260	0,503	13,707

Nos ensaios 8 e 10 apenas se efectuaram duas lavagens, uma vez que o pH das respectivas águas de lavagem era neutro ao final da 2ª lavagem e o aspecto da água completamente límpido. Contudo, tendo em consideração o teor de potássio apresentado na tabela anterior, conclui-se que se deveria ter prosseguido com as lavagens (o mesmo se verifica para os casos anteriores referentes ao teor de sódio).

De acordo com Leung e Guo (2006), o potássio tem maior tendência para permanecer na fase correspondente ao biodiesel do que o sódio, por ser menos denso. Assim, admite-se que o processo de lavagem, nestes casos, seja dificultado. No entanto, neste trabalho, os resultados não apontam indubitavelmente para essa conclusão. Por exemplo, em ensaios catalisados com a mesma massa de NaOH e KOH, como é o caso do ensaio 2 e 7, observa-se que o teor em sódio na amostra de biodiesel resultante do ensaio 2 é superior ao teor de potássio na amostra 7, o que contraria o mencionado pelos autores acima citados. Porém, comparando os ensaios 3 e 8, também estes realizados com a mesma massa de catalisador, observa-se que a relação entre os teores de sódio e potássio estão de acordo com o referido por Leung e Guo (2006). É no entanto de notar que a amostra 8 só sofreu duas lavagens, enquanto que a amostra 3 foi sujeita a 3 lavagens.

Por fim, verifica-se que, mais uma vez, não é possível estabelecer uma correlação entre a massa de catalisador usada na reacção de transesterificação, ou o número de lavagens, e a concentração de potássio na amostra de biodiesel.

4.5 Conclusão

Ao longo deste capítulo foram avaliadas várias condições de operação inerentes à produção de biodiesel.

A caracterização da matéria-prima é uma etapa fundamental. Tendo em consideração os resultados apresentados na secção 4.2, verifica-se que o OAU utilizado na realização dos ensaios experimentais apresenta características próprias de um óleo que já foi usado, cujos parâmetros viscosidade, densidade, valor ácido, teor de humidade e massa molar, não diferem significativamente dos encontrados na bibliografia.

Contudo, sendo o valor ácido um parâmetro de grande importância, principalmente aquando a submissão do óleo a uma catálise homogénea alcalina, verifica-se que a amostra de OAU empregue neste trabalho não apresenta um valor ácido crítico (superior a 2 mg KOH/g OAU), impeditivo da sua utilização neste tipo de catálise e/ou que requeira um pré-tratamento que vise a neutralização dos ácidos gordos livres.

Na reacção de transesterificação para produção de biodiesel foram estudadas três famílias de catalisadores: homogéneos alcalinos, heterogéneos e enzimáticos.

Na catálise homogénea, o método utilizado no acompanhamento da reacção (Método AR) permitiu observar a velocidade da reacção ao longo do tempo, dando a indicação que esta é maior quando a temperatura e/ou a razão molar metanol:OAU são superiores. Da mesma forma, este método permitiu apontar o NaOH como o melhor catalisador. Por outro lado, quando avaliados os rendimentos do processo a conclusão inverte-se sendo o KOH aquele que permite atingir maiores valores.

Dos ensaios realizados com estes dois catalisadores observou-se que o que permitiu alcançar um maior rendimento do processo foi o ensaio 8 com um valor de 87%, realizado nas seguintes condições: 0,8% KOH, $T = 60^{\circ}\text{C}$ e razão molar metanol:OAU de 7:1. Em termos de rendimento em ésteres, das quatro amostras analisadas, a melhor foi a obtida pelo ensaio 3 (68%), realizado com 0,8% NaOH, $T = 60^{\circ}\text{C}$ e razão molar metanol:OAU de 7:1. Por fim, a amostra que apresentou maior concentração em ésteres foi a resultante do ensaio 2, com um valor de 87%. Este ensaio decorreu com 1,0% NaOH, $T = 60^{\circ}\text{C}$ e razão molar metanol:OAU de 7:1.

Comparando a performance dos dois catalisadores homogéneos estudados (NaOH e KOH), nas mesmas condições, é possível tirar algumas ilações. A figura seguinte apresenta a evolução da reacção aquando a utilização das mesmas massas dos dois catalisadores.

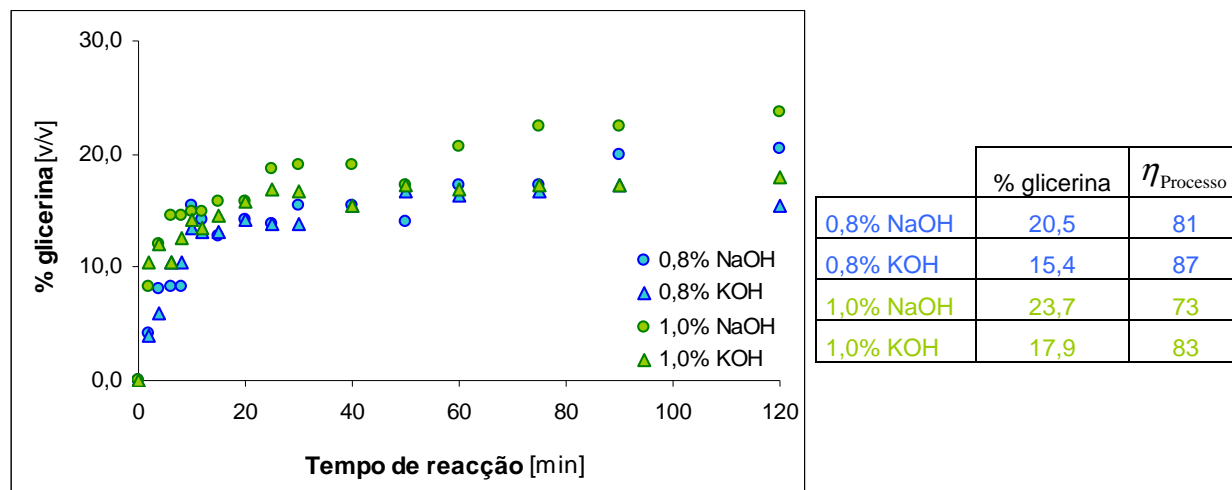


Figura 4.27 Comparação do desempenho dos catalisadores NaOH e KOH na produção de biodiesel.

Observa-se que os ensaios realizados com maior massa de catalisador (1,0% NaOH e 1,0% de KOH) são os que possuem maior velocidade de reacção, sendo este facto mais evidente para o NaOH. Em termos de conversão final, pela figura, os ensaios realizados com NaOH parecem alcançar as maiores conversões. Contudo, analisando o rendimento do processo, as conclusões não são as mesmas, aparecendo o ensaio realizado com 1,0% de KOH com um rendimento muito semelhante ao realizado com 0,8% de NaOH.

Uma vez que, segundo o Método AR, o NaOH aparece como o catalisador com melhor performance, torna-se interessante identificar sob que condições o KOH possui um comportamento semelhante. Para tal, comparou-se o ensaio 2 (em que se utilizou 1,0% NaOH como catalisador, $T = 60^{\circ}\text{C}$ e razão molar metanol:OAU de 7:1) com ensaios semelhantes envolvendo o KOH.

A Figura 4.28 apresenta a evolução da percentagem de glicerina obtida utilizando o NaOH e o KOH sob diferentes condições (razão mássica de catalisador e temperatura).

Verifica-se que um incremento de 10°C na temperatura da reacção não permite que o KOH apresente a mesma evolução (velocidade de reacção e conversão) que o NaOH.

Por outro lado, operando com uma temperatura de 60°C mas incrementando a massa de catalisador em 0,5% é possível verificar que as curvas praticamente se sobrepõem. Conclui-se portanto que a massa de catalisador é um parâmetro importante na extensão da reacção.

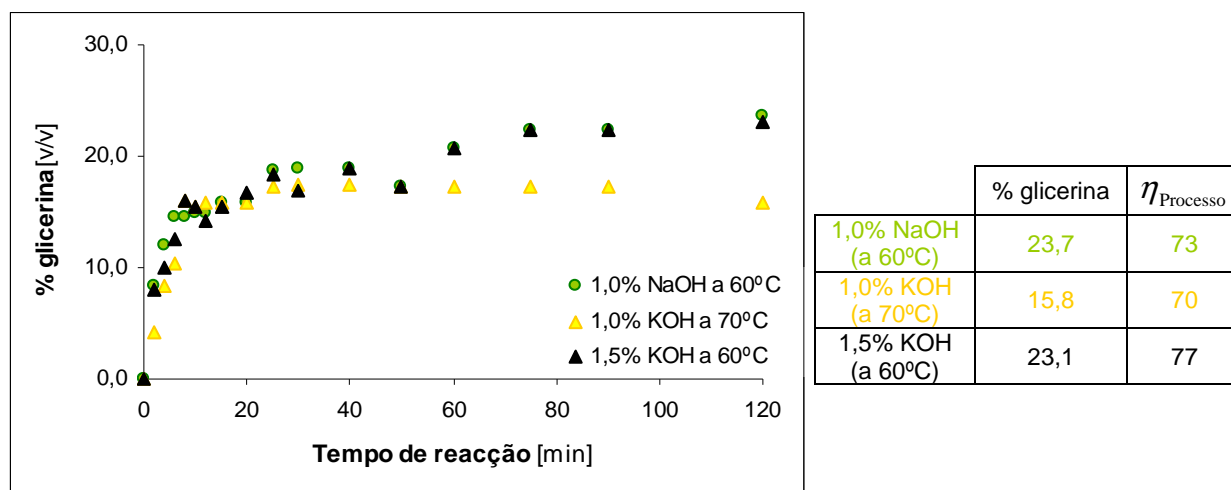


Figura 4.28 Avaliação da extensão da reacção utilizando NaOH e KOH sob diferentes condições.

Quando comparados os rendimentos do processo verifica-se que são muito semelhantes, sendo no entanto o ensaio com 1,0% NaOH e o ensaio com 1,5% KOH os que apresentam resultados mais próximos. Assim, comprova-se o facto de que operando com as mesmas razões molares de catalisador, o rendimento da reacção de transesterificação não depende do catalisador usado (neste caso NaOH ou KOH). Tal facto está de acordo com o exposto na secção 2.3.3.1 (vide Figura 2.10).

A Figura 4.29 apresenta a evolução da percentagem de glicerina aquando a utilização dos dois catalisadores, sob as mesmas condições de temperatura e massa de catalisador, variando a razão molar metanol:OAU.

Observa-se que a razão molar metanol:OAU não tem uma influência significativa na percentagem de glicerina no final da reacção, uma vez que esta é muito semelhante em ambos os casos. No entanto, mais uma vez, verifica-se que este parâmetro tem sim influência na velocidade da reacção.

Admitindo que os pontos iniciais do ensaio catalisado pelo KOH (assinalado a cinza na Figura 4.29) não estão sobrevalorizados pela contabilização de metanol na glicerina, observa-se que ao final de cerca de 20 minutos de reacção o sistema já atingiu o estado estacionário. Simultaneamente, é este ensaio que apresenta maior rendimento do processo.

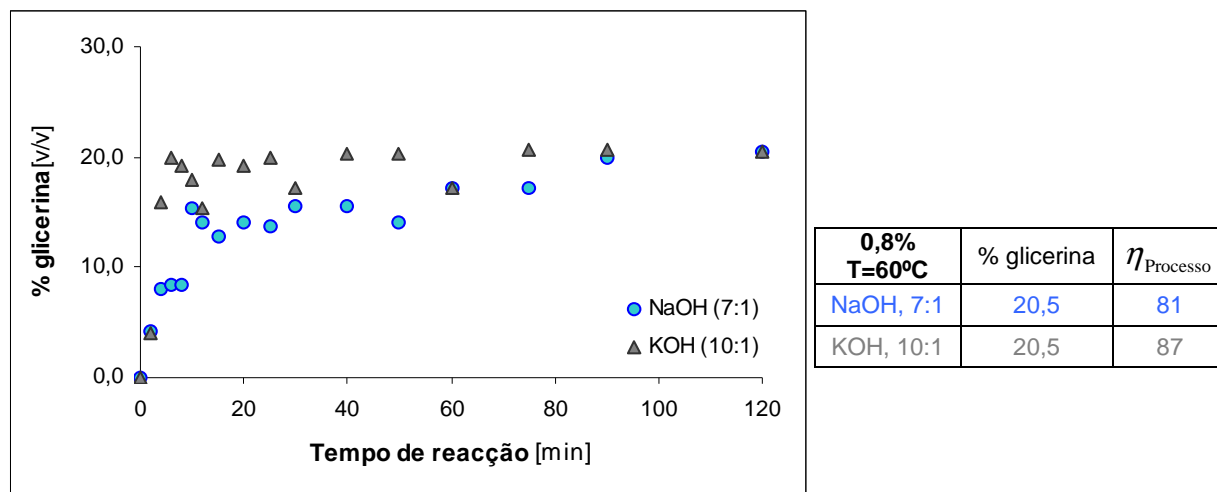


Figura 4.29 *Evolução da performance dos catalisadores NaOH e KOH sob as mesmas condições de temperatura (60°C) e razão mássica (0,8%), mas razões molares metanol:OAU diferentes.*

Pelo exposto, o ensaio catalisado pelo KOH (10:1) poderia ser eleito como o melhor, uma vez que parece atingir um elevado rendimento num menor intervalo de tempo, requerendo um menor consumo de recursos energéticos para aquecimento, agitação, etc. No entanto, seria aconselhável a confirmação desta série (KOH, 10:1) pela análise em CG, de forma a despistar uma eventual contribuição do metanol para o rápido incremento da percentagem de glicerina na mistura reaccional. No caso desta análise contrariar os dados apresentados anteriormente, o ensaio 2 (1,0% NaOH, $T = 60^\circ\text{C}$ e razão molar metanol:OAU de 7:1) seria o mais indicado uma vez que aos 90 minutos de reacção o estado estacionário foi atingido.

Por fim, para clarificar o processo de tomada de decisão, seria recomendável fazer uma análise económica aos dois ensaios referidos anteriormente.

No que se refere aos catalisadores heterogéneos, verificou-se que apresentam conversões bastante baixas quando comparados com os homogéneos e os enzimáticos. Da avaliação do efeito da razão mássica de catalisador na conversão (utilizando a resina Dowex[®] Monosphere 550A – OH), não foi possível observar uma relação positiva, havendo mesmo um decréscimo do rendimento em ésteres com o aumento da massa de catalisador, não havendo uma justificação plausível para este facto. Das duas resinas estudadas, o maior rendimento, 43%, foi obtido para a resina Amberlyst[®] 15, nas condições: razão mássica de catalisador=6%, $T = 70^\circ\text{C}$ e razão molar metanol:OAU=30:1.

Relembra-se que, para esta família de catalisadores, não foi possível calcular o rendimento do processo, uma vez que não se conseguiu extrair da mistura final um dos produtos da reacção – a glicerina.

Relativamente aos catalisadores enzimáticos, observou-se que a conversão alcançada depende fortemente do método utilizado. Assim, pelo método de adição de metanol por estágios, a Novozyme® 435 foi a que apresentou melhores resultados (69% de rendimento em ésteres), seguida da Lipozyme® TL IM (51%) e por fim da Lipozyme® RM IM (44%).

Nos testes sobre o efeito da natureza do solvente na conversão da reacção, usou-se a enzima Novozyme® 435, tendo-se observado que o maior rendimento em ésteres é alcançado com o tert-butanol (83%). O ensaio que decorreu na presença do solvente apolar, o n-hexano, obteve uma concentração em ésteres bastante baixa (cerca de 13%) o que implica que o rendimento em termos deste produto seja igualmente baixo (15%). Assim, conclui-se que a utilização de um solvente polar é preferível.

Comparando os dois métodos realizados, o maior rendimento em ésteres é alcançado na presença de solvente (ensaio 17), nas seguintes condições: 10% Novozyme® 435, $T=40^{\circ}\text{C}$, razão molar metanol:OAU de 4:1 e razão volumétrica de solvente de 0,75 v/v (em relação ao volume de OAU).

Por fim, comparando de forma genérica os resultados obtidos pelas três famílias de catalisadores estudados, verifica-se que os catalisadores homogéneos alcalinos, apesar de alcançarem conversões elevadas em intervalos de tempo significativamente mais reduzidos, não são os que possuem maior rendimento em ésteres (vide Figura 4.30).

Os catalisadores enzimáticos encontram-se sensivelmente ao nível dos catalisadores homogéneos alcalinos, sendo que, dos ensaios apresentados, o maior rendimento em ésteres é alcançado com uma enzima, a Novozyme® 435, na presença do solvente tert-butanol. O rendimento em ésteres alcançado neste ensaio é cerca de 15 a 25% superior ao alcançado com os catalisadores homogéneos alcalinos. Este facto poderia ser explicado pela reacção de esterificação, uma vez que esta é uma reacção que apenas ocorre nas catálises heterogénea e enzimática, consistindo na conversão dos ácidos gordos livres em ésteres. No entanto, dado o baixo valor ácido do OAU empregue neste trabalho, é pouco provável que as diferenças observadas se devam a este facto. É no entanto de salientar que, apenas o biodiesel obtido da catálise homogénea alcalina foi sujeito a purificação, enquanto que nos restantes ensaios, a análise em CG recaiu sobre a mistura final (contendo ambos os produtos da reacção).

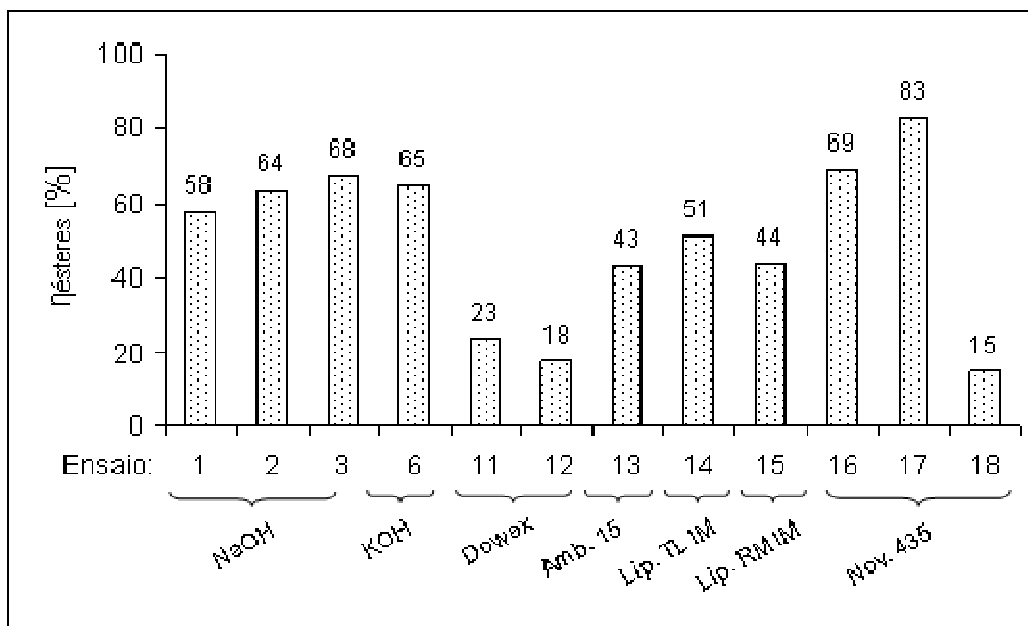


Figura 4.30 Rendimento em ésteres para os vários ensaios.

O ensaio que apresentou pior rendimento em ésteres foi o realizado com a Novozyme® 435 utilizando o solvente n-hexano.

Quanto aos catalisadores heterogéneos, verifica-se que estes são de facto os que se apresentam em piores condições. Contudo, a resina Amberlyst® 15 encontra-se ao nível da enzima Lipozyme® RM IM, requerendo contudo um maior tempo de reacção.

Na caracterização do biodiesel procedeu-se à determinação de relações entre a concentração em ésteres em função da viscosidade e densidade. Verificou-se que, quando considerados todos os pontos para os quais se efectuaram a determinações das referidas variáveis, a relação concentração em ésteres/viscosidade apresenta maior correlação. É no entanto de salientar que a referida determinação não substitui a análise cromatográfica, uma vez que esta é a forma mais correcta para a determinação da concentração em ésteres.

Pelo exposto anteriormente, em termos de rendimento do processo e em ésteres, facilmente se conclui que o biodiesel obtido não cumpre os requisitos de qualidade mínima impostos pela norma EN ISO 14214:2003.

5 Enquadramento legal

5.1 Introdução

A utilização intensiva dos combustíveis fósseis acarreta vários problemas que, simplifadamente, podem agrupar-se em três grupos: económicos (capacidade limitada das reservas), geopolíticos (localização geográfica das reservas) e ambientais (emissões de gases com efeito de estufa). O Protocolo de Quioto veio impor limites às emissões poluentes, incentivando o desenvolvimento de tecnologias mais limpas e eficientes, bem como a busca de fontes alternativas de energia, limpas e renováveis. Tais imposições levaram ao investimento, a nível mundial, na promoção da utilização dos biocombustíveis. O biodiesel é um dos biocombustíveis que tem despertado maior interesse, dada a importância que o sector dos transportes apresenta quer no consumo energético, quer na emissão de poluentes, especialmente o CO₂. As vantagens da utilização de biodiesel são ainda superiores quando a matéria-prima usada são resíduos, como os OAU. Actualmente existem documentos normativos, comunitários e nacionais, que regulam a utilização do biodiesel, além de estabelecerem metas para essa utilização.

Neste capítulo, na secção 5.2, apresentam-se os principais documentos relacionados com a gestão de resíduos, neste caso o OAU, assim como os reguladores da utilização de biodiesel no mercado dos combustíveis. Na secção 5.3 são expostas algumas conclusões relativamente ao enquadramento legal do combustível - biodiesel.

5.2 Legislação comunitária e nacional

Ao longo dos últimos anos têm surgido vários documentos que visam a promoção das energias renováveis.

Em 2001 a Comissão Europeia publicou a Directiva 2001/77/CE relativa à promoção das energias renováveis, que apresentava dois grandes objectivos:

- aumentar para 12%, até 2010, a quota de consumo de energia de fontes renováveis (energia eléctrica, térmica e biocombustíveis) no consumo total de energia;
- aumentar para 22%, até 2010, a quota de consumo de electricidade de fontes de energia renováveis.

Face ao peso do sector dos transportes no consumo energético total, surgiu a necessidade de criar documentos normativos que visassem objectivamente os biocombustíveis, com possível utilização por este sector. Desta forma, a Comissão Europeia formulou a Directiva nº 2003/30/CE relativa à promoção da utilização dos biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes. As metas estabelecidas por esta directiva são calculadas com base no poder energético e são relativas a toda a gasolina e gasóleo utilizado nos transportes. Estas metas dizem respeito à incorporação de uma quota de 5,75% de biocombustíveis, em substituição da gasolina e do gasóleo, no sector dos transportes até final de 2010. Segundo Frاسquilho *et al.* (2008) perspectiva-se que, entre 2005 e 2010, o incremento de gases com efeito de estufa – GEE – na União Europeia (UE25) ascenda a 127 milhões de toneladas, sendo que 61% deste incremento provirá das emissões geradas pelos transportes (vide Figura 5.1).

Apesar de ainda não se ter atingido a data limite para o cumprimento da meta referida anteriormente (2010), o aumento de emissões esperado para o sector dos transportes levou a Comissão Europeia a formular a Directiva n.º 2008/19/CE, de Janeiro de 2008, que visa alcançar, até 2020, uma quota de 10% de utilização de biocombustíveis nos transportes. Também são de destacar outras medidas como:

- aumento para 20%, até 2020, da quota de consumo de energia de fontes renováveis no consumo total de energia;
- reduzir em 20%, até 2020, as emissões de GEE, tendo como referência os níveis de 1990.

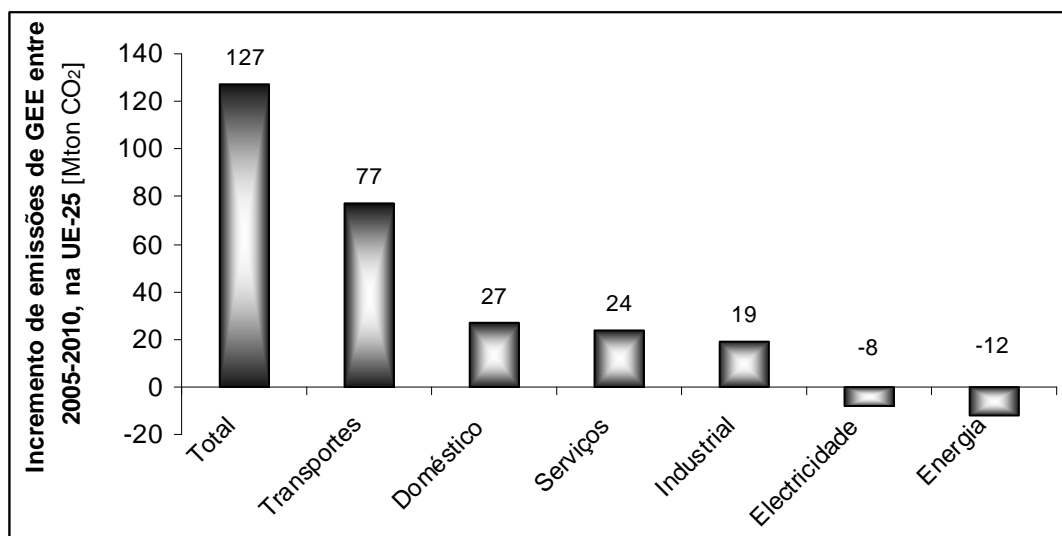


Figura 5.1 Aumento das emissões de GEE entre 2005-2010, na UE25, nos diversos sectores de actividade (Frasquilho et al., 2008).

Recentemente foi publicada a Directiva 2009/30/CE, de 23 de Abril de 2009, que refere especificações da gasolina e do gasóleo rodoviário e não rodoviário e a introdução de um mecanismo de monitorização e de redução das emissões de GEE. Nesta directiva, os biocombustíveis são também contemplados. Segundo o Anexo IV da mesma, dos biocombustíveis passíveis de utilização no sector dos transportes, aquele que apresenta maior valor da redução de GEE (típica e por defeito) é o biodiesel de óleo (vegetal ou animal) residual.

No que diz respeito aos documentos normativos nacionais, nesta matéria, destaca-se o Decreto-Lei nº 62/2006, de 21 de Março, que transpõe para o direito interno a Directiva nº 2003/30/CE. No âmbito do regime aprovado pelo referido Decreto-Lei foram criados mecanismos para promover a colocação no mercado de quotas mínimas de biocombustíveis, em substituição dos combustíveis fósseis, com o objectivo de contribuir para a segurança do abastecimento e para o cumprimento dos compromissos nacionais em matéria de alterações climáticas. Neste sentido, entre outras medidas, foi criada a categoria dos pequenos produtores dedicados. Contudo, de acordo com os requisitos fixados, não era permitida a obtenção da categoria de pequenos produtores dedicados por entidades de natureza pública. Assim, atendendo à importância destas entidades na promoção da produção e utilização de biocombustíveis, e consequentemente, na sua contribuição para o cumprimento das metas a que o governo se propõe nesta matéria, tornou-se necessário alargar o âmbito da categoria de pequenos produtores dedicados àquelas entidades. Este alargamento é contemplado no Decreto-Lei nº 206/2008, de 23 de Outubro.

O Decreto-Lei nº 66/2006, de 22 de Março, introduz alterações ao código dos impostos especiais de consumo, definindo princípios de isenção fiscal dos biocombustíveis, procurando criar as condições necessárias para o cumprimento dos compromissos assumidos por Portugal com a adopção da Directiva nº 2003/30/CE, bem como com o Protocolo de Quioto. A Portaria nº 1391-A/2006, de 12 de Dezembro, estabeleceu, para o ano de 2007, a quantidade máxima de biocombustíveis passíveis de isenção de Imposto sobre Produtos Petrolíferos e Energéticos (ISP). A Portaria nº 3-A/2007, de 2 de Janeiro, definiu uma isenção de ISP, com máximo de 280€ e 300€ por cada 1000 litros e total para os pequenos produtores dedicados. A Portaria nº 1554-A/2007, de 7 de Dezembro, estabelece as quantidades máximas anuais a isentar de ISP para os anos de 2008, 2009 e 2010, de forma a atingir uma incorporação de 5,75%, em 2010.

O impacto ambiental destas medidas é expressivamente positivo, uma vez que permite a redução das emissões de CO₂ em cerca de 400 mil toneladas por ano. A implementação da distribuição de gasóleo com biodiesel representa uma redução de 15 a 20% nas importações portuguesas no que se refere ao gasóleo, contribuindo para a diversificação das fontes de energia e para a redução da dependência energética (Folha de opinião Apetro, 2006). Todavia, estas medidas têm levantado discussões acerca do risco de distorção dos valores de mercado de bens alimentares agrícolas e de produtos com origem na floresta face a uma potencial concorrência. Tem sido visível a crescente preocupação gerada pela “conversão” de áreas agrícolas destinadas à produção de alimentos, em áreas de produção de oleaginosas destinadas exclusivamente à produção de biodiesel. A Directiva 2009/30/CE, já mencionada anteriormente, refere que o incentivo pelo uso de biocombustíveis não deve incentivar a destruição de terrenos ricos em biodiversidade, pelo que é necessário estabelecer critérios de sustentabilidade que garantam que os biocombustíveis só possam ser elegíveis quando for possível garantir que não provêm de zonas destinadas a outro fim.

Pelo exposto, a utilização de OAU como matéria-prima alternativa para a produção de biodiesel é a forma mais adequada de minimizar este problema, além de acarretar outras vantagens já mencionadas na secção 1.1. Contudo, para que os OAU possam ser utilizados para este fim a sua gestão necessita de ser adequada e direccionada para esta aplicação.

Actualmente, o fluxo dos OAU não é alvo de legislação específica, estando ao abrigo do Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro, que estabelece o regime geral da gestão de resíduos. O referido decreto aplica-se às operações de gestão de resíduos, sendo estas, de acordo com o mesmo documento, *“toda e qualquer operação de recolha, transporte, armazenagem, triagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos (...)”* (Artigo 2.º). Assim sendo, dadas as metas impostas pela Comissão Europeia no que diz respeito à utilização de biocombustíveis nos transportes (Directiva 2003/30/CE), a utilização dos OAU para a produção de biodiesel apresenta-se como uma solução com bastante interesse, uma vez que permite valorizar um resíduo, cujas características tornam a sua gestão bastante difícil. A nível nacional não existem ainda políticas que visem a gestão deste fluxo de resíduos com vista à produção de biodiesel, destacando-se contudo, sistemas implementados à escala municipal ou regional (como por exemplo a Agência Municipal de Energia de Sintra, uma das pioneiras na recolha de OAU com origem nos produtores domésticos).

5.3 Conclusão

Pelo apresentado anteriormente verifica-se que tem havido um esforço por parte da UE para a utilização de biocombustíveis, especialmente no sector dos transportes. A produção e utilização deste tipo de combustíveis permite cumprir as metas estabelecidas na

Directiva nº2003/30/CE, reduzir a dependência do petróleo, diminuir a importação de combustíveis, aproveitar recursos endógenos e reduzir as emissões de CO₂ associadas aos transportes, para desta forma cumprir os compromissos assumidos no Protocolo de Quioto e as medidas previstas no Programa Nacional para as Alterações Climáticas.

A utilização de OAU para a produção de biodiesel apresenta-se como a alternativa de maior interesse uma vez que, além de não causar desequilíbrios no sector agrícola, permite valorizar um resíduo, cujos impactes decorrentes de uma gestão inadequada são bastante graves. No entanto, para que este resíduo possa constituir uma matéria-prima para a produção de biodiesel é necessário criar documentos normativos específicos deste fluxo, aplicando a todo o território nacional sistemas de recolha de OAU, à semelhança do que já acontece em outros países da UE, como por exemplo na Alemanha, França, Suíça e Espanha. Em Portugal são ainda escassas as indústrias que se dedicam à produção de biodiesel exclusivamente a partir de OAU devido, em grande parte, à escassez de matéria-prima. Contudo, existem indústrias que produzem biodiesel a partir da mistura de óleos virgens crus e OAU, tratado previamente.

6 Considerações finais

6.1 Introdução

O sucesso da produção de biodiesel é condicionado por diversas variáveis, como a natureza da matéria-prima e do catalisador e as condições operacionais sob as quais se desenvolve a reacção de transesterificação.

Neste trabalho a matéria-prima utilizada foi um óleo alimentar usado. A reacção processou-se na presença de catalisadores de natureza distinta, tendo-se obtido por vezes resultados muito desiguais e inesperados.

As principais conclusões da realização deste trabalho são apresentadas na secção 6.2, estando a secção seguinte reservada à apresentação de algumas sugestões para futuros trabalhos.

6.2 Conclusões gerais

Da realização deste estudo, com vista à avaliação do desempenho de diversos catalisadores, verificou-se que o rendimento do processo de produção de biodiesel, bem como a qualidade do produto final, dependem de certas variáveis, sendo a natureza do catalisador utilizado uma das mais relevantes.

Este estudo permitiu concluir que, de entre os três tipos de catálise estudados, a catálise homogénea alcalina foi a que permitiu maior facilidade de separação dos dois produtos da reacção (biodiesel/glicerina), bem como um teor em ésteres mais elevado. Além de que, o tempo necessário ao processamento da reacção é significativamente mais

reduzido (da ordem das 2h). Apesar de actualmente este ser o processo mais utilizado à escala industrial, exige um consumo de grandes quantidades de água (processo de lavagem), gerando um resíduo que requer uma gestão adequada. Por outro lado, a utilização de catalisadores heterogéneos e enzimáticos pretende reduzir a necessidade de lavagem do produto final, diminuindo assim a necessidade de utilização de outros recursos, como é o caso da água. Consequentemente, reduz a geração de resíduos, como por exemplo, efluentes resultantes das lavagens. Apesar de promissoras, estes tipos de catálise requerem outros cuidados e condições que as tornam pouco competitivas em relação à catálise homogénea alcalina, sendo actualmente apenas implementadas à escala piloto.

Dos catalisadores homogéneos testados, o KOH apresentou os rendimentos de processo mais elevados, apresentando contudo menores velocidades de reacção. Porém, a menor razão molar deste catalisador requer que se use uma maior massa, comparativamente à utilizada aquando a utilização de NaOH. Ensaio realizados com vista a avaliar o efeito da temperatura na transesterificação demonstraram que esta não afecta significativamente a velocidade de reacção, para os casos estudados. Em termos de conversão final, as conclusões são semelhantes.

Nos ensaios em que se pretendeu avaliar a razão molar de metanol:OAU, utilizando catalisadores homogéneos alcalinos, verificou-se que esta tem influência na velocidade de reacção, não afectando contudo a conversão final. Todavia, os rendimentos em ésteres alcançados neste tipo de catálise são inferiores aos encontrados na bibliografia (e.g. Felizardo, 2003).

No que se refere às etapas de purificação, nomeadamente as lavagens, não foi possível estabelecer uma relação entre a massa de catalisador utilizada e o número de lavagens requeridas, uma vez que não só os ensaios que decorreram com menor massa de catalisador dispensaram a 3ª lavagem. Por outro lado, ensaios que utilizaram a mesma massa de catalisador, não necessitaram de igual número de lavagens.

Aquando a determinação dos teores de sódio e potássio nas amostras purificadas, verificou-se não existir uma correlação entre a massa de catalisador, ou o número de lavagens, e o teor em sódio/potássio.

Relativamente à catálise heterogénea, nas condições estudadas, e comparando-a com os restantes tipos de catálise, constata-se que é a que apresenta piores resultados, com conversões bastante baixas. No entanto, das duas resinas em investigação, a que

oferece maior rendimento em ésteres é a Amberlyst® 15 (43%) ficando contudo, aquém do esperado.

Relembra-se que a determinação do teor em ésteres nas amostras obtidas por este tipo de catálise decorreu sem qualquer etapa de purificação do mesmo.

Os resultados obtidos nos ensaios de catálise heterogénea estão de acordo com a bibliografia consultada (e.g. Ozbay *et al.*, 2008), que aponta a Amberlyst® 15 como a melhor resina para a reacção de esterificação de ácidos gordos livres, e como tal, na produção de biodiesel. No entanto, a inexistência de um estudo que comparasse a resina Amberlyst® 15 com a Dowex® Monosphere 550A – OH, sob as mesmas condições, requereu a execução dos ensaios efectuados.

A catálise enzimática apresenta melhores resultados que a catálise heterogénea, uma vez que permitiu alcançar rendimentos em ésteres significativamente superiores, em menores intervalos de tempo. De entre as enzimas estudadas, a Novozyme® 435 é a que aparece como mais eficaz na catálise da reacção de transesterificação. Quando comparada com as restantes enzimas (num processo de adição de metanol por estágios), esta é a que apresenta maior velocidade de reacção e rendimento em ésteres.

A reacção de transesterificação catalisada pela enzima Novozyme® 435, num método com solvente, revelou que a conversão atingida é muito superior no caso em que o solvente é polar. No caso de solventes não polares (como o n-hexano), o rendimento alcançado é bastante baixo.

Pelo exposto, verifica-se que, para a Novozyme® 435, é preferível a adição de um solvente polar (e.g. tert-butanol) à adição de metanol por estágios. Este processo requer contudo um maior esforço para separação e recuperação do referido solvente.

Após as reacções conduzidas com recurso a catalisadores heterogéneos e enzimáticos, encontraram-se grandes dificuldades para se proceder à separação da glicerina. Este facto contribuiu para a baixa concentração em ésteres na mistura final, pelo que a separação dos dois produtos da reacção é um passo fundamental. A referida dificuldade contradiz a bibliografia consultada, nomeadamente a referida na Tabela 2.5, uma vez que segundo os autores Marchetti *et al.* (2007b), na catálise enzimática, a glicerina seria facilmente recuperada.

Em termos de rendimento em ésteres, dependendo das condições operacionais, a catálise enzimática apresenta-se como a mais indicada na produção de biodiesel. Contudo, apesar de promissora, apresenta algumas limitações como: dificuldade na

separação dos dois produtos da reacção, maior tempo de reacção (em relação aos catalisadores homogéneos alcalinos) bem como o custo inerente à enzima em si. No entanto, estes catalisadores podem ser reutilizados, minimizando assim os custos. Neste trabalho não se efectuou qualquer estudo que tivesse como objectivo a avaliação do efeito da regeneração e reutilização da enzima no rendimento da reacção.

Para uma conclusão inequívoca acerca do melhor catalisador seria necessário ter-se obtido, em todos os ensaios, amostras de biodiesel isoladas do outro produto da reacção, a glicerina. Só assim seria possível avaliar correctamente o rendimento do processo e contabilizar os resíduos gerados ao longo das diversas etapas de produção de biodiesel. Assim, não foi possível comparar as três famílias de catalisadores, quanto à geração de resíduos, uma vez que na catálise heterogénea e enzimática não foi possível a já referida separação de fases.

No que diz respeito à caracterização do produto final obtido, verificou-se que este não cumpria grande parte dos limites impostos pela norma EN ISO 14214:2003, pelo que a sua utilização como combustível poderá acarretar problemas quer para o motor do veículo, como para o ambiente. O biodiesel obtido por catálise heterogénea e enzimática é o que se apresenta em piores condições, em grande parte devido ao facto de não se ter efectuado qualquer processo de purificação.

Em suma, conclui-se que ainda existe um grande trabalho a desenvolver nesta área, de forma a que os biocombustíveis (como o biodiesel) possam ser utilizados em grande escala, com o mínimo de impactes.

Em termos legislativos, conclui-se que apesar dos esforços levados a cabo pela UE, na promoção da utilização de biocombustíveis, é necessário regulamentar as referidas actividades, controlando os processos envolvidos e incentivando o desenvolvimento de tecnologias mais limpas, de forma a minimizar os impactes ambientais associados à produção de biodiesel.

Por fim, tendo em consideração os objectivos propostos para a realização da presente dissertação, conclui-se que nem todos foram alcançados. Por um lado, verificou-se ser possível a valorização dos resíduos de OAU com vista à produção de biodiesel, por outro lado, não foi possível afirmar inequivocamente qual o melhor catalisador, uma vez que as amostras obtidas no final dos diversos ensaios não se encontravam nas mesmas condições.

Todavia, o presente trabalho permitiu avaliar o desempenho de diferentes catalisadores na produção de biodiesel, partindo de uma mesma amostra de OAU.

6.3 Sugestões para trabalho futuro

Tendo em conta os resultados obtidos neste trabalho e o conhecimento adquirido ao longo do mesmo, verifica-se a necessidade de exploração de alguns aspectos, dos quais se destacam:

- avaliação do efeito do processo de fritura na composição do óleo em ácidos gordos, nomeadamente ao nível da (in)saturação do referido óleo;
- proceder a um estudo similar partindo de uma amostra de OAU com diferentes valores ácidos;
- pesquisa de possíveis valorizações da glicerina, nomeadamente a resultante dos processos de catálise homogénea, uma vez que esta apresenta um nível de contaminação superior à resultante dos processos heterogéneos e enzimáticos. Estudar a aplicação deste resíduo na agricultura, uma vez que possui elevadas concentrações de K, nos casos em que o catalisador usado é o KOH;
- realização de um estudo que vise o tratamento dos efluentes gerados, especialmente pela catálise homogénea;
- numa perspectiva de aplicação industrial, estudo de um procedimento em leito fixo aquando a utilização de catalisadores heterogéneos e/ou enzimáticos, de forma a eliminar a necessidade de filtração destes da mistura final, e possivelmente, permitir o incremento da conversão;
- estudo de um processo de reacção em SMBR (*Simulated Moving Bed Reactor*), ou seja, um sistema em que se estude a viabilidade de um procedimento que permita extrair um dos produtos da reacção à medida que este é produzido;
- estudo de processos que visem a separação da glicerina da fase rica em ésteres aquando a catálise heterogénea e enzimática;
- avaliação da eficiência dos processos de purificação, com principal destaque para as lavagens, na qualidade do produto final. Tal avaliação poderá ser realizada através da monitorização da concentração em ésteres ou, para o caso dos catalisadores homogéneos alcalinos, através do teor em sódio/potássio;
- investigação de condições operacionais que visem a redução do tempo de reacção requerido na catálise heterogénea e enzimática, de forma a torná-las industrialmente atractivas;

- realizar uma análise custo-benefício aos processos envolvidos na produção de biodiesel, bem como de outros processos alternativos na valorização dos resíduos de OAU, de forma a avaliar qual o mais adequado sob o ponto de vista ambiental, económico e social.

Numa possível reprodução do presente trabalho, seria recomendável avaliar com maior detalhe o ensaio catalisado pela Novozyme® 435 na presença de tert-butanol, nomeadamente nas primeiras 12 horas. Para tal é desejável a realização de amostragens mais frequentes, para determinação da evolução da concentração em ésteres. Este procedimento permitiria verificar quando é atingido, de facto, o estado estacionário.

Uma vez que esta enzima apresentou resultados bastantes satisfatórios, deveria ser sujeita a um estudo mais alargado, nomeadamente a razão mássica de catalisador e temperatura de reacção, de forma a encontrar condições operacionais competitivas, em relação à catálise homogénea alcalina.

No que diz respeito aos catalisadores heterogéneos, seria relevante realizar experiências que decorressem na presença de uma pequena quantidade de um catalisador homogéneo em conjunto com a resina. Desta forma seria possível testar o modelo proposto na bibliografia (Kim *et al.*, 2008).

Pelo exposto anteriormente, verifica-se que a produção de biodiesel e seus processos inerentes possuem ainda uma janela de investigação bastante alargada.

Referências

I. Referências bibliográficas

Alcantara, R., Amores, J., Canoira, L., Fidalgo, E., Franco, M.J. and Navarro, A., *Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow*. Biomass and Bioenergy, 2000. **18**: p. 515-527.

Al-Zuhair, S., Ling, F.W. and Jun, L.S., *Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase*. Process Biochemistry, 2007. **42**: p. 951-960.

Antczak, M.S., Kubiak, A., Antczak, T. and Bielecki, S., *Enzymatic biodiesel synthesis - Key factors affecting efficiency of the process*. Renewable Energy, 2009. **34**(5): p. 1185-1194.

Baron, A.M., *Preparação e caracterização de lipases imobilizadas para utilização em biocatálise*, in *Departamento de Química*. 2008, Universidade Federal do Paraná: Curitiba.

Becker, H.G.O., Berger, W., Domschke, G., Fanghanel, E., Faust, J., Fischer, M., Gentz, F., Gewald, K., Gluch, R., Mayer, R., Muller, K., Pavel, D., Schmidt, H., Schollberg, K., Schwetlick, K., Seiler, E. and Zeppenfeld, G., *Organikum - Química orgânica experimental*. 2ª ed. 1997, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

Bélafi-Bakó, K., Kovács, F., Gubiza, L. and Hancsók, J., *Enzymatic biodiesel production from sunflower oil by *Candida antarctica* lipase in a solvent-free system*. Biocatalysis and Biotransformation, 2002. **20**(6): p. 437-439.

Canoira, L., Alcántara, R., Torcal, S., Tsiouvaras, N., Lois, E. and Korres, D.M., *Nitration of biodiesel of waste oil: Nitrated biodiesel as a cetane number enhancer*. Fuel, 2007. **86**: p. 965–971.

Deng, L., Xu, X., Haraldson, G.G., Tan, T. and Wang, F., *Enzymatic production of alkyl esters through alcoholysis: a critical evaluation of lipases and alcohols*. JAOCS, 2005. **82**: p. 341-347.

Felizardo, P.M.G., *Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura*, in *Departamento de Engenharia Química*. 2003a, Instituto Superior Técnico: Lisboa.

Felizardo, P., Correia, M.J.N., Raposo, I., Mendes, J.F., Berkeimeier, R. and Bordado, J.M., *Production of biodiesel from waste frying oils*. Waste Management, 2006. **26**: p. 487–494.

Ferrari, R.A., *Tecnologias para produção de biodiesel*, in *Seminário Regional sobre produção e uso de biodiesel no Paraná III*. 2006: Santa Helena.

Ferreira, P.J., Sousa, H.S. and Caetano, N.S., *Biodiesel production from vegetable frying oil and ethanol using enzymatic catalysis*, in *Bioenergy: Challenges and Opportunities, International Conference and Exhibition on Bioenergy*. 2008: Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

Fjerbaek, L., Christensen, K.V. and Norddahl, B., *A Review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification*. Biotechnology and Bioengineering, 2009. **102**: p. 1298–1315.

Folha de opinião Apetro, *Gasóleo com biodiesel disponível em Portugal*, Associação de empresas petrolíferas, 2006. (38).

Frasquilho, M., Palma, F.M., Pereira, A.A., Pereira, M.M., Barros, S., Rosa, L. and Leitão, C., *Os biocombustíveis*, in *Espírito Santo Research*. 2008.

Froehner, S., Leithold, J. and Lima Jr, L.F., *Transterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade*. Quim. Nova, 2007. **30**(8): p. 2016-2019.

Halim, S.F.A. and Kamaruddin, A.H., *Catalytic studies of lipase on FAME production from waste cooking palm oil in a tert-butanol system*. Process Biochemistry, 2008. **In press**.

Hernández-Martín, E. and Otero, C., *Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym 435 and Lipozyme TL IM*. Bioresource Technology, 2007. **In press**.

Iso, M., Chen, B., Eguchi, M., Kudo, T. and Shrestha, S., *Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. **16**: p. 53–58.

Jones, J.C., *On the esterification process in biodiesel preparation*. Fuel, 2007. **86**: p. 1214.

Kaieda, M., Samukawa, T., Kondo, A. and Fukuda, H., *Effect of methanol and water contents on production of biodiesel fuel from plant oil catalyzed by various lipases in a solvent-free system*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001. **91**: p. 12-15.

Kent, J.A., *Riegel's handbook of industrial chemistry*. 9 ed. 1992, New York: Chapman & Hall.

Kim, M., Salley, S.O., and Ng, K.W.S., *Transesterification of glycerides using a heterogeneous resin catalyst combined with a homogeneous catalyst*. Energy & Fuels, 2008. **In Press**.

Kulkarni, M.G. and Dalai, A.K., *Waste cooking oils an economical source for biodiesel: a review*. Ind. Eng. Chem. Res., 2006. **46**(6): p. 2901-2913.

Lai, C.C., Zullaikah, S., Vali, R.S. and Ju, Y.H., *Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005. **80**: p. 331–337.

Leung, D.Y.C. and Guo, Y., *Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production*. Fuel Processing Technology, 2006. **87**: p. 883–890.

Li, L., Du, W., Lui, D., Wang, L. and Li, Z., *Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oils for biodiesel production with a novel organic solvent as the reaction medium*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2006. **43**: p. 58–62.

López, D.E., Goodwin Jr, J.G. and Bruce, D.A., *Transesterification of triacetin with methanol on Nafion[®] acid resins*. Journal of Catalysis, 2007. **245**(2): p. 381-391.

Marchetti, J.M., Miguel, V.U. and Errazu, A.F., *Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids*. Fuel, 2007a. **86**: p. 906–910.

Marchetti, J.M., Miguel, V.U., and Errazu, A.F., *Possible methods for biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007b. **11**: p. 1300–1311.

Maurício, S.S.S., *A produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados*, in *Departamento de Ambiente e Ordenamento*. 2008, Universidade de Aveiro.

Morrison, R. and R. Boyd, *Química Orgânica*. 9ª edição ed. 1990: Fundação Calouste Gulbenkian.

Naik, M., Meher, L.C., Naik, S.N. and Das, L.M., *Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (Pongamia pinnata) oil*. Biomass and Bioenergy, 2008. **32**(4): p. 354-357.

Neve, A.L., Lucarini, A.C., Melo, M.A.A., Barros, R.M. and Ferreira, L.F.P., *Estudo do efeito da microgravidade na cinética das enzimas lipase e invertase*, 2006.

Ni, J. and Meunier, F.C., *Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors*. Applied Catalysis A: General, 2007. **333**: p. 122–130.

Nie, K., Xie, F., Wang, F. and Tan, T., *Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: Optimization of the biodiesel production*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2006. **43**: p. 142–147.

Okuhara, T., *Water-tolerant solid acid catalysts*. Chem. Rev., 2002. **102**(10): p. 3641-3666.

Oliveira, A.P., Magalhães, A., Dellatore, D., Silva, E.C., Antunes, K.C.P., Villa, R. and Dalai, A.K., *Fotometria de chama: uma técnica simples e de baixo custo para a determinação de sódio em biodiesel*. 2007.

Ozbay, N., N. Oktar, and N.A. Tapan, *Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins*. Fuel, 2008. **87**: p. 1789–1798.

Phan, A.N. and Phan, T.M., *Biodiesel production from waste cooking oils*. Fuel, 2008. **87**: p. 3490–3496.

Rajendra, M., Jena, P.C. and Raheman, H., *Prediction of optimized pretreatment process parameters for biodiesel production using ANN and GA*. Fuel, 2009. **88**(5): p. 868-875.

Refaat, A.A., Attia, N. K., Sibak, H.A., El Sheltawy, S.T. and El Diwani, G.I., *Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil*. Int. J. Environ. Sci. Tech., 2008. **5**(1): p. 75-82.

Ribeiro, N.M., *O processo de transesterificação*, in *Projecto Biodiesel - 2ª Reunião da RECOMBIO*. 2006: Universidade Federal da Bahia.

Salis, A., Pinna, M., Monduzzi, M. and Solinas, V., *Biodiesel production from triolein and short chain alcohols through biocatalysis*. Journal of Biotechnology, 2005. **119**: p. 291–299.

Santos Jr, A.F., *Potencialidades do vermelho de alizarina impregnado em resinas para separação e pré-concentração de Cu, Zn e Mn em matrizes salinas*, in *Departamento de Química Analítica*. 2001, Universidade Federal da Bahia.

Schuchardt, U., Sercheli, R. and Vargas, R.M., *Transesterification of vegetable oils: a review*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 1998. **9**: p. 199-210.

Shimada, Y., Watanabe, Y., Sugihara, A. and Tominaga, Y., *Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2002. 17: p. 133–142.

Soumanou, M.M. and Bornscheuer, U.T., *Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil*. Enzyme and Microbial Technology, 2003. 33: p. 97-103.

Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Fats and Fatty Oils*, 1992. A10: p. 173-244.

Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Noda, H., Fakuda, H. and Tominaga, Y., *Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized Candida antarctica lipase*. JAOCS, 2000. 77: p. 355-360.

Yang, G., Tian-Wei, T., Kaiti, N. and Fang, W., *Immobilization of lipase on macroporous resin and its application in synthesis of biodiesel in low aqueous media*. Chinese Journal of biotechnology, 2006. 22(1): p. 114–118.

II. Sites na internet

- [1] Quercus, Óleos alimentares, 2006. Disponível em URL: <http://www.netresiduos.com/cir/rsurb/oleosalimentares.htm> e acedido em Dezembro de 2008.
 - [2] BP Portugal S.A., *O que é o cetano e porque é tão importante*, 2009. Disponível em URL: <http://www.bp.com/sectiongenericarticle.do?categoryId=4505263&contentId=7010980> e acedido em Janeiro de 2009.
 - [3] Biodiesel WWW Encyclopedia, *Problems with and Disadvantages of Biodiesel*, 2006. Disponível em URL: <http://www.bdpedia.com/biodiesel/alt/alt.html> e acedido em Fevereiro de 2009.
 - [4] Campestre ind. e com. de óleos vegetais Ltda, *Óleo de amendoim - especificações técnicas*. Disponível em URL: http://www.campestre.com.br/especificacao_amendoim.shtml e acedido em Maio de 2009.
-

III. Legislação

Decreto-Lei n.º 62/2006, de 21 de Março

Decreto-Lei n.º 66/2006, de 22 de Março

Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro

Decreto-Lei n.º 206/2008, de 23 de Outubro

Directiva 2001/77/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro

Directiva 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio

Directiva 2008/19/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Janeiro

Directiva 2009/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril

EN ISO 14214:2003(E)

EN 14103:2003(E)

ISO 3675:1998(E)

NP EN ISO 3104:1999

Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março

Portaria n.º 1391-A/2006, de 12 de Dezembro

Portaria n.º 3-A/2007, de 2 de Janeiro

Portaria n.º 1554-A/2007, de 7 de Dezembro

Anexo A – Dados de segurança de reagentes e catalisadores

Tabela A.I *Dados de segurança do ácido nítrico (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).*

Nome do produto:	Ácido nítrico
Identificação dos perigos:	Corrosivo. Provoca queimaduras graves.
Manuseamento:	Não respirar o vapor. Não deixar que toque nos olhos, na pele ou no vestuário. Evitar a exposição prolongada ou repetida. Assegurar ventilação adequada. Manter hermeticamente fechado.
Medidas de protecção individuais:	Óculos de segurança, luvas de protecção e máscara (em caso de formação de vapores ou aerossóis).
Medidas de combate a incêndios:	Utilizar meios extintores apropriados para circundar as situações de incêndio. Extinguir com grandes quantidades de água. Utilizar borrifador de água para arrefecer os recipientes expostos ao fogo.

Tabela A.II *Dados de segurança do álcool isopropílico (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).*

Nome do produto:	Álcool isopropílico
Identificação dos perigos:	Facilmente inflamável. Irritante para os olhos. Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores.
Manuseamento:	Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição. Tomar medidas para impedir a formação de electricidade estática. Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar seco e bem ventilado.
Medidas de protecção individuais:	Óculos e máscara de segurança, luvas de protecção e bata.
Medidas de combate a incêndios:	Espuma resistente a álcool ou água em spray para pequenos focos. Extintor de CO ₂ , pó químico seco, areia ou terra. Não usar jacto de água directo.

Tabela A.III. *Dados de segurança do clorotrimetilsilano (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).*

Nome do produto:	Clorotrimetilsilano
Identificação dos perigos:	Facilmente inflamável. Reage violentamente em contacto com a água. Nocivo por inalação e em contacto com a pele. Provoca queimaduras graves. Irritante para as vias respiratórias.
Manuseamento:	Evitar contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição. Tomar medidas para impedir a formação de electricidade estática. Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar seco, fresco e ventilado.
Medidas de protecção individuais:	Luvas de protecção, óculos de segurança e bata.
Medidas de combate a incêndios:	Pó seco ou CO ₂ .

Tabela A.IV *Dados de segurança do metanol (Lab-Scan, folha de dados de segurança do produto).*

Nome do produto:	Metanol
Identificação dos perigos:	Facilmente inflamável. Tóxico por inalação, em contacto com a pele e por ingestão. Tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação, em contacto com a pele e por ingestão
Manuseamento:	Tomar medidas contra cargas electrostáticas. Evitar a formação de vapores/aerossóis. Trabalhar na hotte. Não inalar a substância. Manter afastado de fontes de ignição.
Medidas de protecção individuais:	Óculos de segurança, bata, luvas de protecção e máscara no caso de formação de aerossóis.
Medidas de combate a incêndios:	Água, CO ₂ , espuma e pó.

Tabela A.V *Dados de segurança do n-heptano (Lab-Scan, folha de dados de segurança do produto).*

Nome do produto:	n-heptano
Identificação dos perigos:	Facilmente inflamável. Muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático. Nocivo por ingestão. Os efeitos de exposição excessiva podem incluir tonturas.
Manuseamento:	Usar apenas em áreas providas de ventilação apropriada. Não respirar vapores ou spray. Tomar medidas necessárias para evitar descargas de electricidade estática. Guardar longe de chamas, superfícies aquecidas ou fontes de ignição. Manter hermeticamente fechado em local fresco, seco e bem arejado.
Medidas de protecção individuais:	Óculos de protecção, bata, luvas e protecção respiratória (quando a ventilação for insuficiente)
Medidas de combate a incêndios:	Dióxido de carbono, produto químico seco, espuma ou waterspray.

Tabela A.VI *Dados de segurança do n-hexano (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).*

Nome do produto:	n-hexano
Identificação dos perigos:	Facilmente inflamável. Irritante para a pele. Nocivo: risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação. Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.
Manuseamento:	Evitar o contacto com a pele os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição. Tomar medidas para impedir a formação de electricidade estática. Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar seco e bem ventilado.
Medidas de protecção individuais:	Luvas de protecção, óculos de segurança e protecção respiratória.
Medidas de combate a incêndios:	Pó seco, espuma de álcool, CO ₂ .

Tabela A.VII Dados de segurança do N_2O -Bis(trimetilsilano)trifluoro acetamida (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).

Nome do produto:	N_2O-Bis(trimetilsilano)trifluoro acetamida
Identificação dos perigos:	Inflamável. Provoca queimaduras.
Manuseamento:	Evitar a formação de pó e aerossóis. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição. Tomar medidas para impedir a formação de electricidade estática. Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar fresco, seco e bem ventilado.
Medidas de protecção individuais:	Luvas de protecção, óculos de segurança e bata.
Medidas de combate a incêndios:	Espuma de álcool, pó seco ou CO_2 .

Tabela A.VIII Dados de segurança da piridina (Lab-Scan, ficha de dados de segurança do produto).

Nome do produto:	Piridina
Identificação dos perigos:	Facilmente inflamável. Nocivo por inalação, contacto com a pele e por ingestão. Os vapores são inflamáveis, irritantes para os olhos e sistema respiratório.
Manuseamento:	Usar apenas em áreas providas de ventilação adequada. Não respirar vapores ou spray. Evitar contacto com a pele, olhos e vestuário. Guardar longe de chamas, superfícies aquecidas e fontes de ignição. Tomar medidas de precaução contra descargas estáticas.
Medidas de protecção individuais:	Luvas resistentes a solventes, óculos de protecção, bata e protecção respiratória, no caso de ventilação insuficiente.
Medidas de combate a incêndios:	Produto químico seco, espuma, areia e CO_2 . Não usar jacto de água.

Tabela A.IX *Dados de segurança do tert-butanol (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).*

Nome do produto:	tert-butanol
Identificação dos perigos:	Facilmente inflamável. Nocivo por inalação.
Manuseamento:	Evitar a inalação do vapor ou da névoa. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição. Tomar medidas para impedir a formação de electricidade estática. Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar fresco e bem ventilado.
Medidas de protecção individuais:	Luvas de protecção, óculos de segurança e protecção respiratória.
Medidas de combate a incêndios:	Pó seco, espuma de álcool, CO ₂ .

Tabela A.X *Dados de segurança das enzimas utilizadas neste trabalho (Novozymes France S.A., ficha de dados de segurança do produto).*

Produto		
Lipozyme® TL IM	Identificação dos perigos:	Nocivo. Pode causar sensibilização por inalação. Ligeiramente irritante para a pele e olhos.
	Manuseamento:	Evitar a formação de pó e aerossóis. Assegurar ventilação adequada.
Lipozyme® RM IM	Medidas de protecção individuais:	Óculos de segurança com anteparos laterais, luvas de protecção e roupa com mangas compridas. No caso de ventilação insuficiente, usar equipamento respiratório adequado.
Novozyme® 435	Medidas de combate a incêndios:	Água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou CO ₂ .

Tabela A.XI *Dados de segurança das resinas utilizadas neste trabalho (Sigma-Aldrich, ficha de dados de segurança do produto).*

Produto		
Amberlyst® 15 Dowex® Monosphere 550A – OH	Identificação dos perigos:	Irritante para os olhos.
	Manuseamento:	Evitar contacto com a pele e os olhos. Evitar a formação de pó e aerossóis. Providenciar uma adequada ventilação em locais onde se formem poeiras.
	Medidas de protecção individuais:	Luvas de protecção, óculos de segurança e máscara de pó. Escolher uma protecção para o corpo de acordo com a quantidade e a concentração de substâncias perigosas no lugar de trabalho.
	Medidas de combate a incêndios:	Água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou CO ₂ .

Anexo B – Destino dos resíduos produzidos neste trabalho

Os resíduos produzidos neste trabalho, bem como o respectivo destino, encontram-se sumariados na tabela seguinte.

Tabela B.I *Resíduos gerados neste trabalho e respectivo destino.*

Resíduo	Destino
Glicerina	Armazenamento em recipientes com vista a posterior valorização.
Águas de lavagem	Armazenamento com vista à utilização como substrato num projecto de tratamento a propor.
Resinas	Armazenamento para posterior encaminhamento para regeneração.
Enzimas	Armazenamento para posterior reutilização.
Resíduos indiferenciados	Encaminhamento para tratamento juntamente com os restantes resíduos produzidos pelo Departamento de Ambiente e Ordenamento.
Solventes/metanol recuperados	Armazenamento e reutilização em trabalhos posteriores

Anexo C – Reprodutibilidade Método AR

De forma a avaliar a reprodutibilidade do método usado para acompanhar a reacção, procedeu-se à repetição do ensaio 1. As curvas obtidas encontram-se apresentadas na figura seguinte.

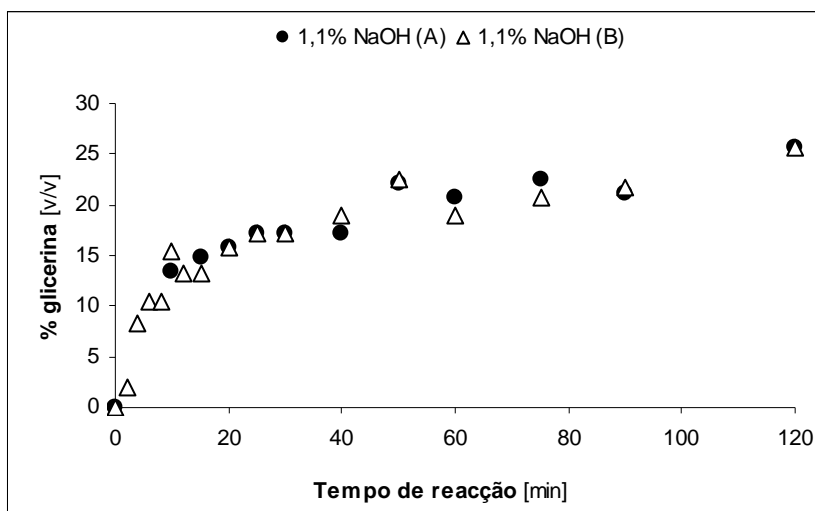


Figura C.1 Curvas obtidas pelo método de acompanhamento da reacção, para o ensaio 1.

Pela análise da figura anterior verifica-se que as curvas são muito semelhantes, pelo que se conclui que o método utilizado é reprodutível.

Anexo D – Grelhas de resultados

Tabela D.I Resultados obtidos nos ensaios catalisados por NaOH.

											Lavagens					
											1 ^a		2 ^a		3 ^a	
Ensaio		Catalisador	m _{OAu} [g]	Razão mássica [%]	m _{catalisador} [g]	V _{metanol} [mL]	Temperatura [°C]	V _{biodiesel} [mL]	V _{glicerina} [mL]	% glicerina (v/v)	V [mL]	pH	V [mL]	pH	V [mL]	pH
1	a	NaOH	200	1,1	2,423	64	55-62	204	72	35,29	100	12	100	7	100	6
	b		380	1,1	4,597	121		146	46	31,51	75	12	75	7	75	6
2	a	NaOH	200	1,0	2,245	64	58-66	204	60	29,41	100	12	100	7	100	6
	b		380	1,0	4,229	121		148	44	29,73	80	12	80	7	80	6
3	a	NaOH	200	0,8	1,819	64	59-62	220	58	26,36	90	12	100	7	110	6
	b		380	0,8	3,445	121		150	32	21,33	70	12	70	7	70	6
4	a	NaOH	200	0,8	1,816	64	66-72	210	46	21,90	100	12	100	7	100	6
	b		380	0,8	3,476	121		134	34	25,37	70	12	90	7	90	6
5	a	NaOH	200	1,0	2,235	91	55-62	216	74	34,26	100	12	100	7	100	6
	b		380	1,0	4,239	173		174	62	35,63	80	12	80	7	*	

Tabela D.II Resultados obtidos nos ensaios catalisados por KOH.

											Lavagens					
											1ª		2ª		3ª	
Ensaio		Catalisador	m _{OAU} [g]	Razão mássica [%]	m _{catalisador} [g]	V _{metanol} [mL]	Temperatura [°C]	V _{biodiesel} [mL]	V _{glicerina} [mL]	% glicerina (v/v)	V [mL]	pH	V [mL]	pH	V [mL]	pH
6	a	KOH	200	1,5	3,303	64	55-63	210	60	28,57	100	12	100	7	100	6
	b		380	1,5	6,270	121		150	42	28,00	70	12	70	7	70	6
7	a	KOH	200	1,0	2,344	64	58-62	226	52	23,01	100	12	100	7	100	6
	b		380	1,0	4,397	121		154	34	22,08	70	12	70	6	70	6
8	a	KOH	200	0,8	1,908	64	55-64	230	46	20,00	100	12	100	6	-	
	b		380	0,8	3,644	121		158	32	20,25	70	12	70	6		
9	a	KOH	200	0,8	1,908	91	53-63	240	46	19,17	100	12	100	7	100	6
	b		380	0,8	3,621	173		198	48	24,24	80	12	80	7	80	6
10	a	KOH	200	1,0	3,029	64	65-74	208	48	23,08	100	12	100	6	-	
	b		380	1,0	4,376	121		146	30	20,55	70	12	70	6		

Tabela D.III Resultados obtidos nos ensaios de catálise heterogénea.

Ensaio	Catalisador	m _{OAU} [g]	m _{catalisador} [g]	V _{metanol} [mL]	Temperatura [°C]	V _{metanol recuperado} [mL]	Volume aproximado	
							V _{amostra antes da secagem} [mL]	V _{amostra após secagem} [mL]
11	Dowex® Monosphere 550A – OH	150	9	206	65-74	0	140	140
12	Dowex® Monosphere 550A – OH	150	15	206	64-75	0	140	140
13	Amberlyst® 15	150	9	206	65-82	0	140	140

Tabela D.IV Resultados obtidos nos ensaios de catálise enzimática.

												Volume aproximado	
Ensaio	Catalisador	m _{OAU} [g]	m _{catalisador} [g]	V _{metanol} [mL]	V _{metanol por estágio} [mL]	Frequência de adição	Solvente	V _{solvente} [mL]	Agitação orbital [rpm]	V _{solvente recuperado} [mL]	V _{metanol recuperado} [mL]	V _{amostra antes da secagem} [mL]	V _{amostra após secagem} [mL]
14	Lipozyme® TL IM	150	15	27,20	6,8	0,12,24,36	-	-	200	-	0	140	140
15	Lipozyme® RM IM	150	15	27,20	6,8	0,12,24,36	-	-	200	-	0	140	130
16	Novozyme® 435	150	15	27,20	6,8	0,12,24,36	-	-	200	-	0	140	140
17	Novozyme® 435	150	15	27,20	27,2	-	tert-butanol	120	200	0	0	250	150
18	Novozyme® 435	150	15	27,20	27,2	-	n-hexano	120	200	25		175	130